Postverlagsort Berlin

FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

153. BAND, 1. HEFT

MIT 14 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 24. AUGUST 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Z. anal.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 153 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1

Originalabhandlungen — Seite

Ensslin, W., Eine thermokonstante Chromatographierkammer. Mit 3 Textabbildungen 1

Jan, J., J. Kolšek und **M. Perpar,** Ein weiterer Beitrag zur photometrischen Bestimmung einiger aromatischer Amine an Hand der Lauthschen Reaktion. Mit 5 Textabbildungen. 4

Lounamaa, N., Über die Grundsubstanz- und Linienwahl bei der Spektralanalyse mit Funkenanregung. Mit 2 Textabbildungen 11

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. VI. Mitteilung. Eine weitere Methode der Bleibestimmung . 21

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat VII. Mitteilung. Die Einstellung der Carbatmaßlösungen mit Silbernitrat 24

Weiner, R., Die titanometrische Bestimmung von Chlorat 27

Claassen, A., and **L. Bastings,** The photometric Determination of Copper by Extraction as the Diethyldithiocarbamate. Interferences and their Elimination 30

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

153. BAND

MIT 50 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1956

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 153. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Bode, H., Über das Mitreißen von Verunreinigungen bei der Fällung des Selens mit SO_2 aus salzsauren Lösungen 335

Chatterji, A. C., and **U. Chandra,** Lorentz-Lorenz Expression as a new Analytical Constant for Fats (Ghee) and Oils. Part I. Mustard Oil. With 1 figure in the text 418

Claassen, A., and **L. Bastings,** The photometric Determination of Copper by Extraction as the Diethyldithiocarbamate. Interferences and their Elimination 30

Croon, W., Eine kombinierte Oxydations- und Destillationsapparatur für die toxikologische Analyse. Mit 1 Textabbildung 105

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part V. Gravimetric Determination of Thorium and Zirconium with 2-(4′-Sulfamyl phenylazo)-1,8-dihydroxynaphtalene-3,6-disulphonic acid 89

Deckert, W., Eine Methode zur Bestimmung sehr geringer Mengen Ozon. . 189

Degenhardt, H., Die Bestimmung kleiner Zirkoniumgehalte in Gesteinen, Mineralen und Gewässern. Mit 1 Textabbildung 327

Eckert, G., Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 3. Mitteilung: Die Bestimmung des Aluminiums. Mit 1 Textabbildung 261

Ensslin, W., Eine thermokonstante Chromatographierkammer. Mit 3 Textabbildungen 1

Erdey, L., und **L. Polós,** Ascorbinometrische Bestimmung von Zink- und Blei-Ionen. Mit 2 Textabbildungen 401

Erdey, L., und **L. Polós,** Die Bestimmung von Zink- und Blei-Ionen mit Kaliumhexacyanoferrat(II) 411

Gassner, K., Photometrische Eisenbestimmung in Ortophosphat und kondensierten Phosphaten mit 2,2′-Dipyridyl 81

Hartmann, S., Die Bestimmung geringer Phosphatmengen neben großen Mengen Vanadat (Nachtrag) 112

Jan, J., J. Kolšek und **M. Perpar,** Ein weiterer Beitrag zur photometrischen Bestimmung einiger aromatischer Amine an Hand der Lauthschen Reaktion. Mit 5 Textabbildungen 4

Kornhauser, A., und **M. Perpar,** Beitrag zur photometrischen Bestimmung kleiner Mengen von Ergothionein. Mit 2 Textabbildungen 268

Lounamaa, N., Über die Grundsubstanz- und Linienwahl bei der Spektralanalyse mit Funkenanregung. Mit 2 Textabbildungen 11

Michal, J., J. Jankovský und **E. Pavlíková,** Die Bestimmung des Quecksilbers in Erzen und Konzentraten 83

Neu, R., Über die Unterscheidung zwischen Flavonglucosiden und Flavonen. VI. Mitteilung. Analytische Untersuchungen auf dem Flavon-Gebiet . . 95

Neu, R., Über die Verwendung stabiler Diazoniumsalze als Reagentien zur Unterscheidung von Flavonen und ihren Glucosiden 183

Nilsson, G., Über eine neue Farbreaktion des Oxaldihydrazids 161

Řehák, B., und **M. Malínek,** Beitrag zur Trennung von Wolfram und Vanadium 166

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redox-Reaktionen. IX. Über Induktionsströme 423

Seite

Sen, B., Spectrophotometric Determination of Fluoride. A Comparative Study and a Suggestion for evaluating Photometric Data. With 4 figures in the text 168

Sjöström, E., und **W. Rittner**, Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Alkaloidsalze durch Kationenaustausch und nachfolgende komplexometrische Titration 321

Sonnenschein, W., und **K. Schäfer**, Über eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung kleinster Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft (Ergänzung). Mit 3 Textabbildungen 107

Venugopalan, M., Determination of Uranium as Uranyl Iodate 187

Weber, E., Beitrag zum Nachweis von Gammexan neben DDT in Schädlingsbekämpfungsmitteln 270

Wehber, P., Chelatometrie. IX. Die Berechnung scheinbarer Stabilitätskonstanten von Komplexonaten. Ein Beitrag zur JACIMIRSKIJ-Theorie . . 249

Wehber, P., Chelatometrie. X. Eriochromat B, ein neuer p_M-Indicator. . . 253

Wehber, P., und **W. Johannsen**, Chelatometrie. XI. Nitrilotriessigsäure (NTA) als Maßlösung. Kupferbestimmung bei $p_H \sim 9$ 324

Weiner, R., Die titanometrische Bestimmung von Chlorat 27

West, Ph. W., and **B. Sen**, Spectrophotometric Determination of Traces of Formaldehyde. With 3 figures in the text. 177

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. VI. Mitteilung. Eine weitere Methode der Bleibestimmung . 21

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. VII. Mitteilung. Die Einstellung der Carbatmaßlösungen mit Silbernitrat 24

Ziegler, M., und **O. Glemser**, Der Nachweis des Palladiums mit substituierten Acetylenen 246

Ziegler, M., und **O. Glemser**, Die gravimetrische Halbmikrobestimmung des Palladiums mit Piaselenol 352

Ziegler, M., O. Glemser und **N. Petri**, Der Nachweis des Eisens als Tri-n-butylammonium-eisen(III)-rhodanid 241

Ziegler, M., O. Glemser und **N. Petri**, Der Nachweis des Eisens mit Ferron und Tributylammoniumsalz. Mit 1 Textabbildung 415

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Röntgenspektrometrische Analyse (T. N. Rhodin) 113

Flammenphotometrie (M. Whisman and B. H. Eccleston; R. T. Mueller; B. L. Vallee und M. Margoshes; M. Margoshes und B. L. Vallee). Mit 1 Textabbildung 113

Analytische Anwendungen von Remissionsmessungen (R. B. Fischer und F. Vrátný) 116

Ultrarotspektralanalyse (N. H. E. Ahlers; V. Z. Williams, V. J. Coates und F. Gaarde) 116

Massenspektrometrie (F. W. McLafferty; S. Meyerson) 117

Papierchromatographie (E. Steinegger und F. Ochsner; V. Moučka und R. Pařízek; B. Erdem; B. Erdem und H. Erlenmeyer; B. Erdem; A. S. Curry). Mit 1 Textabbildung 117

Verbesserungen in der qualitativen Schnellanalyse (A. Schleicher; G. Charlot, D. Bézier und R. Gauguin) 119

Durchführung mikrochemischer Trennungen (P.-E. Wenger und D. Monnier) 120

Schätzungsanomalien beim Wägen (H. Gysel; H. Gysel) 120

Seite

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure und mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol als Indicator (H. Flaschka und H. Abdine) 120

Inhibitionsanalyse (G. J. Henning) 121

Titration von Arsenit und Thiosulfat mit Jod (N. A. Gibson und R. A. White; N. A. Gibson und R. A. White) 121

Silber- und Halogenidbestimmung in Lösungen mit Silberhalogenidsuspensionen (I. M. Kolthoff und J. T. Stock) 121

Bestimmung geringer Mengen Wasser und Essigsäureanhydrid in acetylierenden Reagentien (L. H. Greathouse, H. J. Janssen und Ch. H. Haydel) 121

Spektrophotometrische Prüfung von Universalindicatoren (F. Čůta und K. Kámen; E. Bogen; I. M. Kolthoff) 123

Extraktionsanalytische Verwendung von nichtsulfonierten Eriochromschwarz T (H. Flaschka) 123

Platinoxyd als Hydrierungskatalysator (F. A. Vandenheuvel) 123

Spektralanalyse (P. R. Beale und D. A. Poynter; F. Hegemann und H. Kostyra; O. Leuchs; N. W. H. Addink) 271

Beiträge der Radiochemie zur Theorie der chemischen Analyse (T. Schönfeld) 272

Darstellung von radiochemisch reinen Cersalzen (M. L. Salutsky, H. W. Kirby und L. L. Quill) 272

Bemerkungen zur Luminescenzmikroskopie (F. Dangl) 273

Amperometrische Titrationen (J. G. Nikelly und W. D. Cooke) 273

Standardpotential des Jod-Jodcyan-Halbelements (D. F. Bowersox, E. A. Butler und E. H. Swift) 273

Polarographie (G. F. Reynolds; L. Holleck und G. A. Melkonian; W. Jackson jr. und P. J. Elving; A. A. Vlček; E. J. Breda, L. Meites, T. B. Reddy und Ph. W. West; B. Breyer, F. Gutmann und H. H. Bauer) 274

Elektrophorese (F. Oehme und I. Rauschenbach; G. de Vries und E. van Dalen; F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead und R. A. Wells). Mit 2 Textabbildungen 276

2-Phenyloxin als Fällungsreagens (G. Bocquet und R. A. Pâris; G. Bocquet und R. A. Pâris; M. Borrel und R. A. Pâris) 277

7-Chlormethyl-8-hydroxychinolin als Chelatbildner (Qu. Fernando, W. L. W. Ludekens und K. Gnanasoorian) 278

Ionenaustausch in nichtwäßrigem Medium (B. Sansoni; J. Bjerrum) . . . 278

UR-Absorptionsspektren zum Nachweis anorganischer Anionen (Cl. Duval) 278

Tüpfelreaktionen (I. Tsubaki und Sh. Hara) 279

Disubstituierte Dithiocarbaminate als Fällungsreagentien (H. Malissa und E. Schöffmann; H. Malissa und F. F. Miller; H. Malissa und E. Schöffmann) 279

Organische Reduktionsmittel als reduktometrische Reagentien in der Maßanalyse (V. Simon und J. Zýka; V. Simon und J. Zýka) 279

Indicatoren in der Cerimetrie (J. Bognár und V. Nádler) 280

Anwendung von Extraktionsmethoden (T. S. West) 281

Anwendung von Silicon als wasserabstoßendem Mittel (M. H. Pugh) . . . 281

Vorsichtsmaßregeln bei Präzisionswägungen (A. A. Benedetti-Pichler) . . . 281

Hochfrequenztitration (J. C. Clayton, J. F. Hazel, W. M. McNabb und G. L. Schnable; J. L. Hall; J. C. Clayton, J. F. Hazel, W. M. McNabb und G. L. Schnable; J. C. Clayton, J. F. Hazel, W. M. McNabb und G. L. Schnable; J. C. Clayton, J. F. Hazel, W. M. McNabb und G. L. Schnable) 427

Papierchromatographie (A. Lacourt; M. Lederer; G. Zweig; K. Lakshminarayanan; K. Lakshminarayanan; T. Rao und K. V. Giri; D. P. Burma

Seite

und H. C. Chakrabortty; P. S. Rao und R. M. Beri; C. W. Batt und G. N. Kowkabany; H. Fischbach und J. Levine; Gy. Almássy und I. Dezső; P. Szarvas, T. Balogh und B. Tóth; C. E. Burkam, E. H. Skrünnik und C. C. Jaroslavskaja; B. Prijs und H. Erlenmeyer; Th. Wieland und Mitarb.) 427

Elektrophorese in Agarplatten (G. Marten; G. Marten). Mit 1 Textabbildung 431

Bromacidimetrische Titrationen (L. Rosenthaler; L. Rosenthaler und H. Eltutar; L. Rosenthaler; L. Rosenthaler; L. Rosenthaler) 431

II. Analyse anorganischer Stoffe

Natrium, Kalium (I. Vavruch, M. Hejtmánek und J. Bouzková; I. Vavruch und M. Hejtmánek; A. F. Findeis jr. und T. de Vries) 193

Kupfer (A. L. Underwood; G. Gran; H. Hayakawa, M. Ishibashi und T. Fujinaga) 194

Komplexometrische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Aluminium und Titan (Z. Šír und R. Přibil) 195

Calcium, Magnesium (S. Ikeda; E. Pungor und I. Konkoly-Thege; Ch. K. Mann und J. H. Yoe) 196

Barium (E. J. Bogan und H. V. Moyer; K. Rowley, R. W. Stoenner und L. Gordon; T. J. Manns, M. U. Reschovsky und A. J. Certa) 198

Zink, Cadmium (W. M. MacNevin und R. D. McIver; S. Kallmann, C. G. Steele und N. Y. Chu; J. L. Hague, E. E. Maezkowske und H. A. Bright) 198

Tüpfelnachweis für 0,002 μg Bor (S. Muto) 200

Colorimetrische Bestimmung von Dekaboran mit Hilfe von N,N-Diäthylnicotinamid (D. L. Hill, E. I. Gipson und J. F. Heacock) 200

Titration von Scandium (K. L. Cheng und T. R. Williams jr.; K. L. Cheng und R. H. Bray) 200

Thermogravimetrische Pyrolyse der Chelate von Scandium, Thorium und Uran (VI) (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt) 200

Seltene Erden (G. Brunisholz und R. Cahen; M. W. Lerner und G. Petretic; D. F. Peppard, G. Asanovich, R. W. Atteberry, M. V. Gergel, A. W. Gnaedinger, O. DuTemple, G. W. Mason, V. H. Meschke, E. S. Nachtman und I. O. Winsh; S. Misumi) 201

Radiochemische Abtrennung von Aktinium und seinen Zerfallsprodukten (N. E. Rogers und R. M. Watrous) 202

Gallium (I.-M. Ladenbauer und O. Slama; E. B. Sandell; L. K. Bradacs, F. Feigl und F. Hecht; N. R. Fetter und D. F. Swinehart; C. W. Foulk und A. T. Bawden) 202

Apparatur für die maßanalytische Bestimmung von Kohlenstoff (T. Takagi) 203

Radiokohlenstoff (^{14}C) (L. Sverak; E. Broda und G. Rohringer; G. Rohringer, L. Sverak, E. Broda und K. Liebscher) 204

Zirkonium (R. B. Hahn und E. S. Baginski; R. B. Hahn und L. Weber) . . 204

Thorium (P. L. N. Rao, D. V. K. Murthy und S. C. L. Verma; B. R. Lakshmana Rao und C. C. Patel; C. F. Hiskey und Mitarb.; R. Bastian und Mitarb.; P. Job; W. C. Vosburgh und G. R. Cooper; J. Clinch; S. K. Datta; B. R. Lakshmana Rao und Bh. S. V. Raghava Rao; S. K. Datta und G. Banerjee; S. K. Datta und G. Banerjee; A. K. Majumdar und S. Banerjee; A. K. Majumdar und Mitarb.; G. Pish und A. A. Huffman) . 205

Tüpfelnachweis auf Nitrat-Ionen (H. A. Suter und P. H. Suter) 207

Volumetrische Bestimmung von Nitrat oder Salpetersäure (T. Murakami) . 208

Phosphat (J.-L. Delsal und H. Manhouri; I. Berenblum und E. Chain; B. L. Horecker, T. S. Ma und E. Haas; C. F. Callis, J. R. van Wazer und J. N.

Seite

Shoolery; J. N. Shoolery; J. R. van Wazer, C. F. Callis und J. N. Shoolery; T. V. Peters jr. und W. Rieman III; S. Lindenbaum, T. V. Peters jr. und W. Rieman III; J. Beukenkamp, W. Rieman III und S. Lindenbaum 208

Vanadium (A. R. Tourky, I. M. Issa und A. M. Daess; R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West; A. R. Tourky, I. M. Issa und A. M. Amin; I. M. Issa und A. M. Daess; I. M. Issa und Mitarb.; G. S. Deshmukh und M. G. Bapat; Ch. L. Rulfs, J. J. Lagowski und R. E. Bahor) 210

Bestimmung von Schwefelwasserstoff (M. J. Maurice) 212

Sulfat (H. Nakata und Y. Kusaka; E. E. Archer; T. Mukoyama) 212

Selen, Tellur (S. Barabas und W. Ch. Cooper; W. T. Schrenk und B. L. Browning; H. Gotô, Y. Kakita und S. Suzuki; I. M. Issa und R. M. Issa; I. M. Issa und R. M. Awad; I. M. Issa, R. M. Issa und A. A. Abdul Azim; O. Tomíček, O. Procke und V. Pavelka; H. Stamm; J. O. Edwards und A. L. Laferriere) 213

Photometrische Bestimmung von Chrom (A. Glasner und M. Steinberg) . . 215

Photometrische Titration von Dichromat, Vanadat und beider Ionen (J. W. Miles und D. T. Englis; R. F. Goddu und D. N. Hume) 215

Wolfram (J. Zato; G. d'Amore) 216

Uran (L. Silverman und L. Moudy; W. J. Campbell und H. F. Carl; P. J. Elving und E. C. Olson; E. C. Olson und P. J. Elving) 216

Fluor (P. Reckendorfer; F. Feigl und P. Krumholz; D. F. Adams und R. K. Koppe; F. A. Smith und D. E. Gardner; C. L. Grant und H. M. Haendler; H. H. Willard und O. B. Winter; W. Huckabay, E. Welch und A. Metler; M. L. Nichols und A. C. Condo; Ch. Mader; W. Funasaka, M. Kawane, T. Kojima und K. Ishihara; R. S. Ingols, E. H. Shaw, W. H. Eberhardt und J. C. Hildebrand; M. Kortüm-Seiler; H. Nömmik; H. E. Bumsted und J. C. Wells; M. J. Price und O. J. Walker; E. I. Onstott und W. P. Ellis; A. I. Popov und G. E. Knudson). Mit 1 Textabbildung 218

Jodid (H. Fukamauchi, S. Obata und K. Iiyoshi) 221

Trennung und Nachweis von Halogensauerstoffsäuren (Y. Servigne) . . . 221

Nachweis und Bestimmung von Chlorit (N. Konopik und E. Werner; N. Konopik und E. Berger; N. Konopik und E. Werner) 221

Eisen (K. M. Somasundaram und C. V. Suryanarayana; K. M. Somasundaram und C. V. Suryanarayana; D. G. Hill-Cottingham; J. M. Zehner und T. R. Sweet; W. F. Harris und T. R. Sweet; Z. G. Kaufman und J. M. Schreyer; J. M. Schreyer, G. W. Thompson und L. T. Ockerman) . . . 222

Kobalt (S. Gordon und J. M. Schreyer; R. G. Yalman; T. Katsura; A. T. Pilipenko und N. V. Ulko) 223

Mitfällung von Kobalt mit Nickeldimethylglyoximat (G. K. Schweitzer und B. L. McDowell) 224

Komplexometrische Bestimmung von Wismut, Nickel und Kobalt (V. Suk, M. Malát und A. Jeníčková; M. Malát, V. Suk und A. Jeníčková) . . . 225

Palladium (S. K. Datta; O. Menis und T. C. Rains; S. A. Reed und C. V. Banks) 225

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bestimmung des gesamten Kohlenstoffs in organischem Material (W. P. Pickhardt, A. N. Oemler und J. Mitchell jr.; A. N. Oemler und J. Mitchell jr.) Mit 1 Textabbildung 39

Kohlenstoff 14 (A. J. Weinberger, J. B. Davidson und G. A. Ropp; D. R. Christman und A. P. Wolf; R. Ch. Anderson, Y. Delabarre und A. A. Bothner-By; D. R. Christman, N. E. Day, P. R. Hansell und R. Ch. Anderson) 39

Seite

Bestimmung der Halogene (P. N. Fedoseev und M. Ja. Sobko; L. N. Lapin und R. Ch. Zamanov; M. O. Koršun, V. A. Klimova und M. N. Čumačenko; M. O. Koršun und M. N. Čumačenko; R. Kojima, S. Nagase und N. Muramatsu; A. Ja. Savčenko) 41

Nachweis einzelner Elemente in organischen Substanzen (J. Körbl und R. Přibil; J. Körbl). Mit 1 Textabbildung 282

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (J. Körbl; J. Körbl; J. Körbl und K. Blabolil; G. Ingram; R. Belcher und G. Ingram; G. Ingram; J. Haslam und W. W. Soppet; G. Ingram und M. Lonsdale; R. Belcher und G. Ingram; G. Ingram; M. Večeřa und L. Synek; J. Körbl; T. Kôno, S. Miyao, M. Ishii, K. Satô, M. Suzuki und J. Isobe; R. N. Boos, S. L. Jones und N. R. Trenner; K. E. Wilzbach und W. Y. Sykes) 282

Stickstoff (W. Kirsten; S. J. Clark und B. Dando; S. H. Tucker; W. J. Kirsten und B. W. Grunbaum; W. J. Kirsten; C. W. Koch, T. R. Simonson und V. H. Tashinian; R. Belcher und M. K. Bhatty; R. Belcher und M. K. Bhatty; K. T. Williams und M. C. Long; D. D. van Slyke und J. M. Neill; G. Kainz und F. Schöller; G. Kainz und F. Schöller). Mit 1 Textabbildung 286

Gleichzeitige mikroanalytische Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen mit einer Einwaage (W. Schöniger) 288

Mikrobestimmung von Sauerstoff (J. Unterzaucher; J. Unterzaucher; T. Kôno, K. Satô, M. Suzuki und I. Isobe; T. Kóno, K. Satô, M. Suzuki und I. Isobe; T. Kôno, K. Satô, M. Suzuki und I. Isobe) 289

Schwefel (A. S. Jones und D. D. Letham; R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. J. Stephen; C. M. Johnson und H. Nishita; R. Belcher und A. M. G. Macdonald; R. Belcher, A. M. G. Macdonald und A. J. Nutten; P. O. Bethge; P. O. Bethge; P. O. Bethge; J. Körbl und R. Přibil; J. Körbl) 291

Ultramikromethoden in der organischen Elementaranalyse zur Bestimmung von S, N, C und H (W. J. Kirsten; W. J. Kirsten; W. J. Kirsten) . . . 293

Chlor, Brom (R. W. Freedman) 294

Bestimmung von Metallen in organischen Substanzen (A. Sykes) 294

Bestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen (H. F. Walton und H. A. Smith) 295

Bestimmung von Bleispuren in organischen Substanzen (J. C. Gage) . . . 295

2. Qualitative und quantitative Analyse

Aldehyde und Ketone (W. S. Lynn jr., L. A. Steele und E. Staple; R. B. Seligman und M. D. Edmonds; J. E. Ruch und J. B. Johnson; S. Siggia und C. R. Stahl; P. J. Elving und R. E. van Atta) 43

Organische Säuren (A. L. Cochrane; A. P. de Jonge; F. Bodroux; B. R. Warner und L. Z. Raptis; S. L. Bonting) 45

Phenole (L. J. E. Hofer und W. C. Peebles; J. Green und S. Marcinkiewicz; D. Beranová und S. Hudeček; P. Delahay; D. Jentzsch und R. Mende). Mit 1 Textabbildung 47

Mikromethoden zur Erkennung von organischen Verbindungen (N. D. Cheronis) 296

Direkte potentiometrische Titrationen organischer Verbindungen mit Perjodatlösung (A. Berka und J. Zýka) 297

Coulometrische Bestimmungen organischer Basen (C. A. Streuli; W. D. Cooke; W. D. Cooke, C. N. Reilley und N. H. Furman) 297

Mikro- und Halbmikrobestimmung von Alkoxylgruppen (R. Belcher, J. E. Fildes und J. A. Nutten). Mit 1 Textabbildung 297

Trennung primärer und sekundärer Alkan- und Cycloalkanthiole von tertiären Alkanthiolen (R. L. Hopkins und H. M. Smith; R. L. Hopkins und H. M. Smith) 299

Seite

α, β-Ungesättigte Verbindungen (F. E. Critchfield und J. B. Johnson; F. E. Critchfield, G. L. Funk und J. B. Johnson) 299

Trennung von alkylierten aromatischen Homologen (P. R. Enslin und D. E. A. Rivett; Norton und Mitarb.) 301

Bestimmung der verschieden gebundenen Kohlenstoffatome in schweren Kohlenwasserstoffen (S. Miron; S. S. Kurtz jr. und Mitarb.) 301

Perjodatnachweis für die Catechin- und Hydrochinonstrukturen (O. M. Windrath) 301

Papierchromatische Trennung von 3,5-Dinitrobenzoaten aliphatischer Alkohole (J. Černý; R. G. Rice, G. J. Keller und J. G. Kirchner; D. F. Meigh) 301

Bestimmung von Methanol, Äthanol und Isopropanol (V. W. Reid und D. G. Salmon; V. W. Reid und R. K. Truelove) 302

Bestimmung von Chlorbutanol (S. Vach und F. Horák) 302

Polarographische Bestimmung von Äthylnitrat und Äthylnitrit (E. A. Bljumberg und V. I. Pikaeva) 303

Chromatographische Trennung der 3 isomeren schwefelorganischen Verbindungen $C_8H_{18}S$-n-Octylmercaptan, Di-n-butylsulfid und Diisobutylsulfid (R. D. Obolentsev, B. V. Aivazov und S. V. Netupskaja) . . . 303

Röntgendiagramme von Aminen (M. J. Brock und M. J. Hannum) 303

Carbonylverbindungen (P. E. Toren und B. J. Heinrich; W. Rogers jr. und S. M. Kipnes; L. A. Jones, J. C. Holmes und R. B. Seligman; W. J. Schmitt, E. J. Moriconi und W. F. O'Connor; M. Yamagishi, M. Yokoo und S. Inoue) 303

Nachweis von Formaldehyd (Ph. W. West und B. Sen) 306

Fettsäuren und Derivate (H. Krämer und H. Heiss; R. T. O'Connor; M. H. Hashmi und C. F. Cullis; M. H. Hack; E. E. Vonesch und O. A. Guagnini; A. P. de Jonge und W. den Hertog) 306

Bestimmung von Essigsäure in Essigsäureanhydrid (J. H. McClure, T. M. Roder und R. H. Kinsey) 309

Spektralphotometrische Phosgenbestimmung (W. B. Crummett) 310

Bestimmung von Harnstoff (J. Bitskei) 310

Bestimmung von Thioharnstoff (F. Hernández-Gutiérrez; J. Číhalík und J. Růžička, J. Číhalík und D. Vavrejnová) 311

Nitroguanidin und Derivate (J. E. de Vries, S. Schiff; E. St. Clair Gantz; L. A. Burkardt) 311

Colorimetrische Bestimmung von Äthyleniminen und alkylierenden Agentien (J. Epstein, R. W. Rosenthal und R. J. Ess) 312

Bestimmung von Oxalsäure (O. N. Hinsvark und K. G. Stone) 313

Chromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von α-Ketosäuren und Aminosäuren (A. Meister und P. A. Abendschein) 313

Colorimetrische Ermittlung von Zuckern und verwandten Substanzen (M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers und F. Smith) . . 314

Bestimmung der spezifischen Aktivität von ^{14}C-markierten Zuckern auf Papierchromatogrammen (H. R. Roberts und F. J. Carleton) 315

Bestimmung von Monosacchariden mit Orcin-Schwefelsäure (J. Brückner) 315

Mikroskopische Identifizierung von μg-Mengen an l-Arabinose und l-Fucose (G. E. Secor und L. M. White; L. M. White und G. E. Secor; L. M. White) 315

Trennung von drei Mono-O-methyl-d-glucosen (R. W. Lenz und C. V. Holmberg; E. L. Hirst, L. Hough und J. K. N. Jones) 316

Seite

Bestimmung von Glucosamin und Galactosamin (C. J. M. Rondle und W. T. J. Morgan; L. A. Elson und W. T. J. Morgan) 316

Berechnung des Polymerisationsgrads von wasserlöslichen Polysacchariden (J. Holló, P. Fejes und J. Szejtli) 317

Polarographie von Nitrosobenzol und den Mono- und Dioximen von 1,4-Benzochinon, 1,4- und 1,2-Naphthochinon, sowie von 9,10-Anthrachinon (R. M. Elofson und J. G. Atkinson; I. M. Kolthoff und A. Liberti) . . . 317

Bestimmung von Phenol neben Reduktionsmitteln (E. Schulek und K. Burger) 318

Coulometrische Bestimmung der Pikrinsäure (L. Meites und T. Meites; L. Meites) 318

Nachweis für 1,2-Diketone und Chinone (F. Feigl und C. C. Neto) 318

Bestimmung aromatischer Aldehyde neben aromatischen Ketonen (L. Fowler) 319

Ultrarotspektren von disubstituierten Naphthalinderivaten (H. Kamada und Sh. Tanaka) 319

Bestimmung von Cyclopentadien bzw. von Maleinsäureanhydrid (P. Unger) 319

Tüpfelnachweis von Inosit (F. Feigl und V. Gentil) 320

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Komplexometrische Schnellbestimmung von Calcium und Magnesium in Lebensmitteln und anderen phosphathaltigen Substanzen (A. K. Ghosh und K. L. Roy) 432

Automatische Apparatur zur Messung der Sauerstoffabsorption (E. B. Lancaster, E. D. Bitner und R. E. Beal) 433

Überblick über die organoleptische Analyse von Lebensmitteln (R. Marcuse) 433

Potentiometrische Bestimmung der Formolzahl in Lebensmitteln, besonders in Frucht- und Beerensäften (O. Wyler; L. Grünhut; J. Tillmans und J. Kiesgen) 434

Nachweis und Bestimmung der Dehydracetsäure in Getränken (J.-A. Gautier, J. Renault und H. Ghadichah) 434

Bestimmung der Äpfelsäure in Traubensaft und Wein (H. Grohmann und E. Gilbert; H. Grohmann und E. Gilbert; E. Matthey und A. Ramuz; F. Auerbach und D. Krüger). Mit 1 Textabbildung 435

Papierchromatographische Trennung und Bestimmung der Ketosäuren in Wein (I. A. Egorov und N. B. Borisova) 437

Bestimmung des Proteingehaltes von Kartoffeln (L. Vidéki) 437

Gasometrische Bestimmung vergärbarer Zucker (K. Beran und M. Burger) 437

Analyse von Stärkesirupen (L. Robinson-Görnhardt; K. Sichert und B. Bleyer; H. Tryller; E. Lindemann; E. Lindemann; E. Lindemann; H. Hänni) 438

Bestimmung von Fett in Milch, Rahm und Eiskrem (O. S. Sager, G. P. Sanders, G. H. Norman und M. B. Middleton; O. S. Sager und G. P. Sanders) 440

Polarographische Bestimmung von Benzaldehyd und Nitrobenzol in Bittermandelöl, synthetischem Benzaldehyd, sowie in Bittermandelölessenzen und -Aromen (H. W. Ardelt und P. H. Opel) 440

Vanillin (D. T. Englis und L. A. Wollermann; L. Fowler, H. R. Kline und R. S. Mitchel; R. C. Stillman und R. M. Reed; R. M. Roberts) 440

Seite

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Amperometrische Zirkoniumbestimmung mit Kupferronlösung in Magnesiumlegierungen (P. J. Elving und E. C. Olson; E. C. Olson und P. J. Elving) 49

Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium in Reinaluminium (Sh. Ikeda) 49

Polarographische Bestimmung von Eisen und Kupfer in Rein- und Reinst-Aluminium (R. Neumann) 50

Photometrische Bestimmung von Kupfer in Aluminium und Blei-Zinn-Loten mit Neocuproin (J. W. Fulton und J. Hastings) 50

Bestimmung von Zink in Aluminiumlegierungen (K. Kodama und T. Kanie; Ch. C. Miller und J. A. Hunter; R. M. Rush und J. H. Yoe) 50

Photometrische Vanadiumbestimmung in Vanadium-Aluminiumlegierungen (M. Q. Freeland und J. S. Fritz; C. F. Hiskey) 51

Bestimmung von Wismutspuren in Blei und Kupfer (D. T. Englis und B. B. Burnett) 52

Zinnbestimmung in Löt- und Lagermetallen (Ch. Goldberg; J. Kinnunen und B. Merikanto; J. Silberstein) 52

Photometrische Borbestimmung in Titan und dessen Legierungen (R. C. Calkins und V. A. Stenger; J. T. Hatcher und L. V. Wilcox; W. C. Smith, A. J. Goudie und J. N. Sivertson) 53

Bestimmung von Stickstoff in Titaniummetall nach der Kjeldahl-Dampfdestillationsmethode (T. Somiya, K. Momoki und I. Kawashima) . . . 53

Bestimmung von Zirkonium in seinen binären Legierungen mit Niob und Tantal (G. W. C. Milner und J. W. Edwards; G. W. C. Milner, G. A. Barnett und A. A. Smales) 53

Colorimetrische Eisenbestimmung im Nickelmetall (S. Yokosuka) 54

Eisen, Stahl (A. Wittmoser und H. Bockshammer; A. Wittmoser und W.-D. Gras; J. Kashima und K. Yasuda; J. Migeon; Sh. Hirano und T. Fukasawa; M. Yana, H. Mochizuki, R. Kaziyama und T. Misaki; R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West; R. Blecher, D. Gibbons und T. S. West; J. Bünger; R. L. Pecsok und R. M. Parkhurst; H. Gotô und Sh. Watanabe; H. Gotô und Sh. Watanabe; J. Winning und S. Miller) 54

Polarographische Bestimmung von Wolfram in Erzen (D. L. Love) 59

Aufschluß von Eisenerzen (Ch. A. Goetz und E. P. Wadsworth jr.) 59

Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Phosphorgehalte in Vanadium-(V)-oxyd (L. Bloch und R. A. J. Thienpont) 59

Bestimmung des Wassergehaltes von Schwefelsäure (B. Labruyère; J. Šponar) 60

Bestimmung des freien Schwefeltrioxyds in Oleum (H. B. van der Heijde; J. Šponar). Mit 1 Textabbildung 61

Chromatographie hochmolekularer Stoffe (A. Nieuwenhuis) 61

Kautschuk (N. V. C. Rao; M. J. Brock und G. D. Louth; M. J. Brock und M. J. Hannum; K. E. Kress; E. W. Zimmermann, V. E. Hart und E. Horowitz; C. H. Hale und W. F. Muehlberg) 61

Bestimmung von Wasser in Cellophan (H. A. Scopp und Ch. P. Evans) . . 64

Natriumcarboxymethylcellulose (C. N. Sideri und A. Osol; E. Wurz; R. Neu) 65

Bestimmung von Stickstoff in Nitrocellulose (C. V. Padmanabhan und S. Sundaram) 65

Quantitative ultrarotspektrographische Bestimmung des Methylgruppengehalts in Polyäthylenen (E. Borello und C. Mussa) 66

Bestimmung von Polyvinylchlorid (J. Haslam und D. C. M. Squirrell) . . 66

Seite

Polarographische Bestimmung von Hydrochinon in Vinylmonomeren (J. Exner und M. Bohdanecký; L. Jenšovský). Mit 1 Textabbildung . . 67

Spektralphotometrische Bestimmung von Polyäthylenglykolmonooleaten in wäßriger Lösung (E. G. Brown und T. J. Hayes; J. A. van der Hoeve; B. Wurzschmitt) 67

Molekulargewichtsbestimmung von m-Polyphenylen (L. Silverman und W. Houk) 68

Bestimmung von freiem Phenol in Polyoxyäthylenphenyläthern (Ch. F. Smullin und F. P. Wetterau) 68

Alkydharze (M. H. Swann, M. L. Adams und D. J. Weil; P. D. Garn und E. W. Halline; M. H. Swann, M. L. Adams und D. J. Weil; O. D. Shreve und M. R. Heether) 69

Acrylnitril (S. F. Strause und E. Dyer; W. L. Bird und C. H. Hale; C. A. Streuli; R. L. Maute, M. L. Owens jr. und J. L. Slate; J. G. Beckenridge, R. W. J. Lewis und L. A. Quick; E. F. Dupre, A. C. Armstrong, E. Klein und R. T. O'Connor) 71

Untersuchung von Nylon (M. Clasper, J. Haslam und E. F. Mooney; J. Haslam und M. Clasper; M. Clasper und J. Haslam) 73

Bestimmung von Methylolgruppen in Resolen (M. Vašta und V. Ulbrich; R. W. Martin; E. Pfeil und G. Schroth; J. I. de Jong; A. Bring) . . . 74

Analyse von Lacken (M. H. Swann, M. L. Adams und G. G. Esposito) . . 75

Colorimetrische Bestimmung von Äthylenoxydaddukten (N. Schönfeldt) . 76

UR-Analyse von technischem Äthylmalonsäurediäthalester (W. H. Washburn und W. B. Brownell) 76

Bestimmung von Calcium in Tonerde (L. Jankovits und L. Erdey; R. Lindner und P. L. Kirk; A. Asztruk (Astruc) und M. Mousseron; Ju. Ju. Lurje und Z. V. Nikolaeva; J. H. Mackereth; F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg; L. Erdey und L. Jankovits; N. H. Tyner) 124

Mikroskopische Erkennung von Wüstit (R. G. Wells) 125

Bestimmung von Wolframit in Scheelit (S. Kallmann) 126

Bestimmung von Gallium in Blende (D. F. C. Morris und F. M. Brewer) . . 126

Bestimmung von Zinn in Erzen (D. L. Love und Sh. C. Sun; J. J. Lingane) 126

Bestimmung von Spurenelementen in Bleiglanz (F. Hegemann und C. von Sybel; F. Hegemann und C. Leybold; N. W. H. Addink) 127

Bleibestimmung in Bleisulfiderzen und Konzentraten (Ch. A. Goetz und F. J. Debbrecht; Ch. A. Goetz und T. C. Loomis; R. Přibil) 127

Schnellanalyse von natürlichen und künstlichen Silicaten (I. Sajó) 128

Schnellbestimmung von Carbonat in Silicatgestein (L. Shapiro und W. W. Brannock). Mit 1 Textabbildung 128

Bestimmung von Uran in eisenhaltigen Erzen (R. Lumbroso, J. Peti und J. Spiteri; C. F. G. Delaney, C. N. E. Mathews und J. H. J. Poole; C. F. Davidson und D. Akkin; A. A. Guntz) 129

Probenahme von Eisenerzen (M. D. E. Jonckers) 129

Flammenphotometrische Bestimmung von Eisen in silicathaltigem Material (J. A. Dean und J. C. Burger jr.) 130

Polarographische Bestimmung von Eisen(II) und Eisen(III) in feuerfesten Mineralien (G. S. Bien und E. D. Goldberg) 130

Bestimmung von Schwefel in anorganischem hitzebeständigem Material (D. B. Hagerman und R. A. Faust; F. Zinnecke; W. Kirsten) 131

Analyse von synthetischen Silicaten (E. Hoekstra und F. C. van Dorp) . . 131

Fällung von Calciumoxalat bei der Analyse von Zement u. ä. Produkten (D. Gans und R. Rahamimoff) 132

Seite

Flammenphotometrische Manganbestimmung in Zement (J. J. Diamond; J. J. Diamond; J. J. Diamond und L. Bean) 133

Bestimmung von freiem Kalk in Schlacken, Zement u. ä. (H. Gotô und Y. Kakita; D. R. McPherson und L. R. Forbrich) 133

Schnellbestimmung von Kupfer in Hochofenschlacke (S. Ikeda) 133

Radiometrische Schnellbestimmung von Phosphor in Thomasschmelzen (F. Eberhard, H. Knüppel und H.-J. Kopineck) 134

Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in Glas (F. Hegemann und B. Pfab; F. Hegemann und B. Pfab; N. A. Tananaev und A. K. Babko; F.Hegemann und B. Pfab; F. Hegemann und B. Pfab; F. Hegemann und B. Pfab; F. L. Hahn; F. Hegemann und B. Pfab; K. Schäfer und K. Staab; F. Hegemann und B. Pfab; I. Unger und L. Unger; F. Hegemann und B. Pfab; F. Hegemann und B. Pfab) . 134

Flammenphotometrische Bestimmung verschiedener Metalle in Gläsern und Rohmaterialien (N. Roy) 137

Zerstörungsfreie Bestimmung von Mangan in Glas (L. I. Ganago und N. A. Tananaev) 137

Flammenphotometrische Bestimmung von Silber in Cadmium- und Zinksulfid-Phosphoren (A. O. Rathje) 137

Bestimmung verschiedener Elemente in Kupferlegierungen (J. Kashima und K. Yasuda) 138

Eisen, Stahl (J. Kashima und K. Yasuda; J. Kashima und K. Yasuda; P. H. Scholes; F. Jungblut) 138

Bestimmung des Gesamtschwefels in Brennstoffen (W. Schuhknecht und H. Kunz; A. Seuthe) 140

Chromatographische Bestimmung von Uran in ungarischen Kohleaschen (J. Szonntagh, L. Farády und A. Jánosi; H. Burstall und R. A. Wells) . 140

Analyse der Kohlenwasserstofffraktion von Gilsonit (J. M. Sugihara und T. F. McCullough) 141

Nachweis von Pech und Bitumen (A. D. Baynes-Cope) 141

UR-spektrometrische Bestimmung von Phenol in Teer bzw. Teeröl (F. V. Fair und R. J. Friedrich) 142

Kohlenwasserstoff (B. J. Mair, M. J. Montjar und F. D. Rossini; B. J. Mair; B. J. Mair) 142

Erdöl (S. R. Sergienko, N. A. Izmajlov, L. L. Spivak und P. N. Galič; H. Luther und G. Bergmann; I. P. Pagliassotti und F. W. Porsche; J. T. Horeczy, B. N. Hill, A. E. Walters, H. G. Schutze und W. H. Bonner; J. A. Kanehann; J. W. Anderson und H. K. Hughes; E. N. Davis und B. C. Hoeck; J. E. McEvoy, T. H. Milliken und A. L. Juliard; E. D. Noble; O. I. Milner und D. Liederman; W. S. Levine und W. A. Marshall; H. P. Burchfield und J. N. Judy) 143

Nachweis und Bestimmung von Benzpyren in amerikanischem Schieferöl (H. J. Cahnmann) 148

Untersuchung von Heizöl in Hafen- und Küstengewässern (J. K. Johannesson; F. M. Wrightson) 148

Verwendung von Komplexon zur Extraktion von Böden in der Bodenanalyse (P. J. Viro) 149

Bestimmung von Kupfer in Böden (S. N. Edson und L. E. Watson) . . . 149

Bestimmung der pflanzenaufnehmbaren Phosphorsäure im Boden (G. Semb und G. Uhlen; H. Egner, G. Köhler und F. Nydahl; R. S. Olsen, C. V. Cole, F. S. Watanabe und L. A. Dean) 149

Bestimmung von Gesamtphosphor in Futter- und Düngemitteln (G. F. Rickey und A. W. Avens) 150

Seite

Bestimmung von wasserlöslichem Phosphor in Düngemitteln (W. M. Hoffman, B. M. Olive und W. L. Hill; I. R. Adams und W. H. Ross) . . . 150

Bestimmung des Wassergehaltes von rauchender Salpetersäure (M. L. Moberg, W. P. Knight und H. M. Kindsvater) 151

Bestimmung von Schwefel im Sprit (R. J. Peltonen, P. Neuenschwander und H. Suomalainen; L. Andersen) 151

Nachweis von Diacetyl in rohem Sulfitsprit (H. Suomalainen, A. Kirjonen, R. J. Peltonen) 152

Bestimmung des Restbenzins in extrahierten Ölen und Extraktionsschroten (A. Purr und A. Hettich; H. Pardun; A. Perlick) 152

Anwendung der Spektroskopie in der Öl- und Fettindustrie (R. T. O'Connor; R. T. O'Connor; R. T. O'Connor) 153

Bestimmung des Schmelzpunktes und Erstarrungspunktes von Fetten und Ölen (H. M. Smith; P. Clardy, W. D. Pohle und V. C. Mehlenbacher) . 153

Colorimetrische Bestimmung niedriger Sauerstoffkonzentrationen in Gasen (C. Stafford, J. E. Puckett, M. D. Grimes und B. J. Heinrich; L. J. Brady; F. W. Karasek, R. J. Loyd, D. E. Lupfer und E. A. Houser) 354

Nachweis von Schwefeldioxyd in Rauchgasen (H. F. Liddell) 355

Registrierende Messung von 0,001 bis 3 Vol-% Chlor in Gasen (D. Enders) . 356

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in selbstentzündlichen Gasen (H. B. Bradley) 356

Bestimmung nichtolefinischer Verunreinigungen in Äthylen (N. H. Ray; J. Janák und Mitarb.). Mit 1 Textabbildung 356

Polarographische Naphthalinbestimmung im umlaufenden Koksofengas (V. D. Bezuglyj und N. D. Ogdanec) 357

Wasser. Abwasser (T. Okura; A. Kaess; N. Yamagata und T. Yamagata; A. B. Crowther und R. S. Large; J. P. Riley; I. Davies, M. N. Redfearn und D. E. Y. Remer; H. Winkler; H. S. Levine, W. V. Warren, E. C. Tsivoglou und W. W. Walker; P. F. Scholander, L. van Dam, C. L. Claff und J. W. Kanwisher; F. J. Ludzack und C. E. Whitfield; E. R. Hess, Ch. B. Jordan und H. K. Ross; W. A. Moore und R. A. Kolbeson; J. H. Jones; W. A. Moore, R. C. Kroner und C. C. Ruchhoft; W. A. Moore, F. J. Ludzack und C. C. Ruchhoft; W. A. Moore und W. W. Walker; A. Wheatland und R. G. Smith). Mit 2 Textabbildungen 358

Nachweis der radioaktiven Verseuchung von Flußschlamm (N. J. Sax; B. Kahn; B. Kahn) 363

Gasvolumetrische Wasserbestimmung in Salzhydraten (A. G. Elicur; A. A. Sirotenko). Mit 1 Textabbildung 363

Wasserbestimmung in Natriumhydroxyd (C. L. Dunning und Ch. D. Hildebrecht) 364

Polarographische Bestimmung kleiner Zinkmengen in Kupfersulfat (J. W. Menary) 364

Bestimmung einiger Elemente im Kalk (P. Chichilo, A. W. Specht und C. W. Whittaker) 364

Bestimmung des in Wasser auflösbaren Calciums in Gips (W. A. C. Campen, L. J. H. Nijst und P. J. Neis; L. Shapiro und W. W. Brannock) 365

Bestimmung von Fluor in Katalysatoren (Ch.-Ch. Chu und J. L. Schafer) . 365

Photometrische Vanadiumbestimmung in Elektrodenkohlen (K. Sugawara, M. Tanaka und A. Kozawa) 366

Gravimetrische Siliciumbestimmung in Fluorosilicaten (H. R. Shell; H. R. Shell und R. L. Craig; F. S. Grimaldi, B. Ingram und F. Cuttita) . . . 367

Seite

Bestimmung von freiem Chlorwasserstoff in Titantetrachlorid (T. R. Ingraham) . . . 367

Nachweis und Unterscheidung von Hyposulfit (Dithionit) und Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit) (F. Feigl und C. C. Neto) . . . 367

Analyse von Eisenbeizlösungen (S. Fisher und R. Kunin) . . . 367

Bestimmung von Verunreinigungen in Fetten und Ölen (A. A. Rodeghier; C. R. Buerki und K. E. Holt) . . . 368

Analyse von Lipoiden durch Gegenstromverteilung (H. J. Dutton) . . . 368

Überblick über die Methoden zur Bestimmung der Triglyceridzusammensetzung von Fetten (R. W. Riemenschneider; T. P. Hilditch und C. H. Lea; T. P. Hilditch und L. Maddison; F. E. Luddy, G. R. Fertsch und R. W. Riemenschneider; A. R. S. Kartha) . . . 369

Übersicht über die Bestimmung von freien Hydroxylgruppen in fetthaltigem Material (E. Handschumaker; André; L. W. Cook; West, Hoaglund und Curtis; Try und Bell) . . . 370

Probenahme auf dem Gebiet der Öle und Fette sowie der zugehörigen pflanzlichen Rohstoffe (L. R. Brown) . . . 370

Bestimmung von Schwefelsäure und Sulfonsäuren in sauren Ölen (L. J. Cali und J. W. Loveland) . . . 370

Nachweis von Paraffin in Wachsgemischen (W. Hessler) . . . 371

Bestimmung gefärbter Verunreinigungen in Glycerin (H. Weiss) . . . 371

Analyse von Einbrennlacken (C. D. Miller und O. D. Shreve) . . . 371

Bestimmung von Phthalatestern in Sprengstoffen (J. Grodzinski). Mit 1 Textabbildung . . . 372

Papierchromatographische Untersuchung des Farbstoffes Rose bengale (O. A. Valenciano und A. Ibarra) . . . 373

Mikrochemische Bestimmung von Äpfelsäure in biologischem Material (I. Reifer; G. W. Pucher, H. B. Vickery und A. J. Wakeman) . . . 374

Bestimmung von Zellstoff, Stärke und Protein in Pflanzensubstanz (E. Lehmann und U. Nieschalk) . . . 374

Qualitative und quantitative Bestimmung der organischen Säuren in getrocknetem Tabak (F. E. Resnik, L. A. Lee und W. A. Powell) . . . 375

Katalasebestimmung in Tabaken (A. Ollero-Gómez und A. Paneque Guerrero) 376

Analyse der Gasphase von Zigarettenrauch (J. S. Osborne, S. Adamek und M. E. Hobbs) . . . 376

Isolierung und Analyse der Gesamtaldehyde aus der Gasphase von Zigarettenrauch (G. P. Touey; J. A. Bradford, W. R. Harlan und H. R. Hamner) . . . 376

Charakterisierung von Stärke und verwandten Polysacchariden durch differentielle Thermoanalyse (H. Morita; H. Morita und H. Rice) . . . 377

Bestimmung der Dialdehydgruppen in der mit Perjodat behandelten Stärke (B. T. Hofreiter, B. H. Alexander und I. A. Wolff) . . . 377

Spektralphotometrische Untersuchung der Hydrolyse von wachsartiger Maisstärke (J. W. van Dyk und M. L. Caldwell; R. M. McCready und W. Z. Hassid; J. W. van Dyk) . . . 377

Schädlingsbekämpfungsmittel (O. Wollenberg und G. Schrader; H. McLean und J. A. F. Gardner; M. L. Fenwick und V. H. Parker; P. L. Davis und C. V. Bowen; W. Sbrolli und T. Capaccioli; M. F. Leveque und F. Roth) . . . 378

Erkennung der Natur von oberflächenaktiven Substanzen (V. W. Reid, T. Alston und B. W. Young; J. A. Gilby und H. W. Hodgson) . . . 380

Seite

Elektrochromatographischer Nachweis und Bestimmung kationischer oberflächenaktiver Alkylpyridiniumchloride (E. Mariani, S. Fumasoni und G. Torraca; H. G. Kunkel und A. Tiselius; S. Fumasoni, E. Mariani und G. Torraca; A. B. Foster; G. Brante) 381

Bestimmung von kationischen Reinigungsmitteln (A. V. Few und R. H. Ottewill) 382

Volumetrische Bestimmung von löslichen Silicaten in Reinigungsmitteln (A. M. Lawson, L. A. Jones und O. T. Aepli) 382

3. Analysenmethoden auf dem Gebiet der Pharmazie

Mikrobestimmung der Halogene in pharmazeutischen Spezialitäten (S. Simon) 154

Glucoside (J. Cerbulis; C. Günzel und F. Weiß; C. Günzel und F. Weiß; O. H. Gaebler, J. Parsons und W. T. Beher) 154

Alkaloide (W. Poethke und H. Trabert; W. Poethke und H. Trabert; H. Bräuniger; H. Bräuniger; R. N. Jeffrey und W. H. Eoff; R. H. Robinson; R. H. Robinson; M. S. Dyer und A. J. McBay; V. E. Krogerus; Th. Wieland und L. Bauer; S. Pfeifer und F. Weiß; E. Wegner; L. Lautenschläger; L. David; H. Kaiser und H. Jori; F. M. Freeman; J. J. Carr; N. L. Allport und E. S. Wilson; W. Rumpel; E. Thielmann, W. Lang und H. Kaiser) 156

Bestimmung von Aluminium, Wismut, Calcium und Magnesium in pharmazeutischen Zubereitungen (H. E. Brookes und C. A. Johnson; K. ter Haar und J. Bazen; M. P. Taylor; M. Malát, V. Suk und O. Ryba) 226

Messung der Schaumkraft von Zahnpasten- und -Seifen; Festsetzung der Schaumkraftzahl (H. Wehle) 228

Auftrennung der quartären Basen von Amanita muscaria (K. Balenović und Z. Štefanac; W. H. Stein und S. Moore) 228

Bestimmung von Anthracenderivaten in Drogen (M. R. Paris und M.-F. David-Cuny) 228

Bestimmung der Saponine in Drogen (H. Ruyssen und P. de Moerloose) . . 228

Isolierung eines neuen Cumarins; papyrographischer Nachweis der Cumarine in Angelica Archangelica (F. Corcilius; E. Späth und Mitarb.) 229

Bestimmung von 3,5,5-Trimethylcyclohexyl-phenylglyoxylat in „Cyclospasmol" (R. F. Rekker, M. J. E. Ernsting und W. T. Nauta) 229

Nachweis von Antipyrin und von 1-Naphthylamin (F. Feigl, C. C. Neto und E. Silva) 230

Colorimetrische Bestimmung von Phenacetin (F. J. Bandelin und R. E. Pankratz) 231

Bestimmung des Antiemeticums 3-(Dimethylamino-3-propyl)-10-dibenzophenothiazinchlorid (J. Blažek und Z. Stejskal) 231

Spektrophotometrische Bestimmung von Terpinhydrat (H. Platt und A. E. James) 232

Bestimmung von Campher (H. C. Mital und K. N. Gaind) 232

Bestimmung von Santonin (N. A. Qazilbash; Kassner, Johnson und Terry; N. A. Qazilbash) 232

Ermittelung von 2-Benzyl-4,6-imidazolin (J. Blažek und Z. Stejskal) . . . 233

Mikrobestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (J. Wagner, P. Kraus und (B. Večerek) 233

Seite

Analytisches Verhalten des Lokalanaestheticums Chlorprocain (M. Hädicke; A. Wankmüller; H. Vogt; P. Gebert) 233

Colorimetrische Bestimmung von 2-Chlorprocain und Procain (K.-H. Boltze, H. Hofmann und H. Katzmann) 234

Photometrische Bestimmung von Tetraäthylthiuramdisulfid (Disulfiram) B. Salvesen und L. Domange) 234

Isolierung von α-Elaterin, Citrulluin, Citrullen und Citrullinsäure aus Citrullus colocynthys (R. H. Siddiqui, I. R. Siddiqui und S. Muhammad) 235

Nachweis und Bestimmung einiger Antihistaminica (H. Bräuniger und R. Hofmann; H. Auterhoff; G. Müller und A. Detter; W. Rüdorff und H. Zannier; A. Osol und C. N. Sideri; H. Auterhoff; S. M. Blaug und L. C. Zopf; Q. C. Belles und H. W. Sievert; L. R. Goldbaum und L. Kazyak; G. J. Mannering, A. C. Dixon, N. V. Carroll und O. B. Cope; C. F. Hübner) 235

Qualitative und quantitative Bestimmung von N-haltigen Arzneimitteln mit „Cäsignost" (O.-E. Schultz und H. Goerner; O.-E. Schultz und Mitarb.; H. Flaschka und Mitarb.) 442

Papierchromatographischer Nachweis von Barbituraten (E. Hjelt, K. Leppänen und V. Tamminen; G. Hübner und E. Pfeil) 443

Verschiedene Methoden zur Vitamin B_1-Bestimmung in pharmazeutischen Produkten (J. J. Doherty, N. Cane und F. Wokes) 444

Chemische Bestimmung von Vitamin B_{12} in Leberinjektionen (P. J. van Molle) 444

Papierchromatographische Trennung von Phenobarbiton und Diphenylhydantoin (A. S. Curry; G. Hübner und E. Pfeil) 445

Alkaloide (J. Levine und H. Fischbach; G. Fleischer; E. B. Truitt jr., C. J. Carr, H. M. Bubert und J. C. Krantz; M. J. Pro, W. P. Butler und A. P. Mathers; G. Dušinský; J. Heyrovský und J. Forejt; I. Gyenes und K. Szász; F. Gstirner und H. O. Müller; A. M. Berg; W. F. Bartelt und E. E. Hamlow) 446

4. Analyse von biologischem Material

Bestimmung kleiner Mengen Kobalt in biologischem Material (R. E. Thiers, J. F. Williams und J. H. Yoe) 77

Flammenphotometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium im Harn (H.-J. Dulce) 77

Bestimmung von Quecksilber im Urin (A. Johansson und H. Uhrnell) . . . 78

Bestimmung von Ammoniak in Urin (J. M. Landolfi und J. P. Marino) . . . 78

Papierchromatographischer Nachweis von Methylglyoxal im Harn (H. M. Salem; C. E. Dent) 79

Nachweis von Ribulose und -LXylulose im Harn (S. Futterman und J. H. Roe; J. X. Khym und L. P. Zill) 79

Bestimmung von 5-Hydroxy-3-indolessigsäure im Urin (S. Udenfriend, E. Titus und H. Weissbach; S. Udenfriend, H. Weissbach und C. T. Clark) 79

Schnelle papierchromatographische Probe auf 5-Oxyindolessigsäure und 5-Oxytryptamin im Harn (G. Curzon) 80

Manometrische Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts (R. J. Heckly) . . . 239

Flammenphotometrische Natriumbestimmung in getrocknetem Nabelschnurgewebe (H. H. Lausen) 239

Spektrographische Bestimmung von Rubidium in Pflanzen und in tierischen Geweben (B. L. Glendening, D. P. Parrish und W. G. Schrenk) 239

Seite

Bestimmung von Magnesium (S. Davis; J. K. R. Gasser; A. J. Smith; G. Hunter und F. D. Stott) 240

Aminosäuren (J. E. Eastoe; S. Moore und W. H. Stein; J. E. Eastoe; J. E. Eastoe; R. E. Neuman und M. A. Logan; C. J. Martin und A. E. Axelrod; S. Moore und W. H. Stein; I. Oreskes und A. Saifer; A. Saifer und I. Oreskes; S. M. Partridge; J. A. Cifonelli und F. Smith; J. A. Cifonelli und F. Smith; G. Gorbach, G. Dedic und E. H. Philippi; L. B. Rockland und M. S. Dunn; R. J. Block und K. W. Weiss; R. J. Block; W. Klinger; E. Ellenbogen und E. Brand; F. G. Fischer und H. Bohn; E. C. Cocking und E. W. Yemm; L. K. Ramachandran, A. Epp und W. B. McConnel; P. Edman; V. M. Ingram; P. Edman; G. Kainz und F. Schöller; G. Kainz; H. Zuber, K. Traumann und H. Zahn; E. R. Fritze und H. Zahn; G. Werner und O. Westphal; S. Blackburn und G. R. Lee; S. Moore und W. H. Stein; H. N. Antoniades; H. N. Antoniades; K. V. Giri; H. Tauber; S. Lewin; A. Hunter; A. Hunter; R. W. Cowgill; E. Bamberger; P.-E. Wenger, D. Monnier und S. Faraggi; P.-E. Wenger, D. Monnier und S. Faraggi; G. Pfleiderer, W. Gruber und Th. Wieland; D. E. Green, L. F. Leloir und V. Nocito; Th. Wieland, K. Dose und G. Pfleiderer; Th. Wieland und H. Köppe) 383

Spezifische polarographische Reaktion von Serumalbumin (K. Marha) . . 393

Differenzierte, zeitliche Titration von Proteinen (G. Beck; G. Beck) . . . 393

Apparatur zur elektrodialytischen Trennung von Proteinen (D. J. R. Laurence) 393

Fehler bei der Veraschung der Proteine mit Salpetersäure unter den Versuchsbedingungen der Chloridbestimmung durch Blausäurebildung (D. D. van Slyke; E. Schütte und L. Kiesow; F. W. Sundermann und P. Williams) 394

Elektrophorese von Serumproteinen (N. Ressler und S. D. Jacobson; J. R. Walsh, F. L. Humoller und A. L. Dunn; W. Grassmann und K. Hannig; G. Korver; J. H. Quastel und S. F. van Straten; R. J. Slater; P. Grabar und C. Williams; C. Williams und P. Grabar; E. B. M. de Jong; H. K. Oosterhuis; P. Grabar und C. Williams; R. J. Wieme; W. Kanngiesser) 394

Elutionschromatographie zur Trennung von Peptiden nach Partialhydrolyse von Eiereiweißlysozym (A. R. Thompson; A. R. Thompson; S. Moore und W. H. Stein; F. Sanger und E. O. P. Thompson; F. Sanger) 396

Bestimmung der Sauerstoffaufnahme von Gewebe (B. W. Grunbaum, B. V. Siegel, A. R. Schulz und P. L. Kirk) 397

Bestimmung verschiedener höherer, gesättigter Fettsäuren in Blutserum, Chylus und Faeces (J. H. van de Kamer, N. A. Pikaar, A. Bolssens-Frankena, C. Couvée-Ploeg und L. van Ginkel; J. Boldingh; N. A. Pikaar; J. Boldingh) 397

Harnstoffbestimmung in Blut und Harn (H. L. Rosenthal; W. R. Fearon) . 398

Papierchromatographischer Nachweis von α-Keto-isocapronsäure in menschlichem Blut (G. Biserte, R. Osteux und B. Dassonville) 399

Nachweis von Barbituraten in biologischem Material (O. A. Guagnini, E. E. Vonesch, A. M. Fassi und S. V. Guagnini) 399

Bestimmung von Glycin in Plasma durch Mikrodiffusion (Th. B. Schwartz, M. C. Robertson und L. B. Holmes; H. N. Christensen, T. R. Riggs und N. E. Ray; B. Alexander, G. Landwehr und A. M. Seligman) 400

Kreatininbestimmung im Urin (M. Sanz-Munoz; A. W. Bonsness und H. H. Taussky; Langley und Evans) 400

Nachweis von Spurenelementen in biologischem Material (K. Lakshminarayanan; K. Lakshminarayanan) 449

Komplexometrische Bestimmung von Kalium im Blutserum (H. Flaschka und A. Holasek) 450

Seite

Spektrophotometrische Magnesiumbestimmung im Polyeder-Virus und Polyeder-Protein von Bombyx mori L. (Seidenraupe) (H. Y. Young und R. F. Gill; C. F. Holoway und G. H. Bergold; H. A. J. Pieters, W. J. Hanssen und J. J. Geurts) 451

Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut (T. H. Allen und W. S. Root; T. H. Allen und W. S. Root). Mit 1 Textabbildung 451

Bestimmung von eiweißgebundenem Jod im Serum (J. D. Acland; A. Grossmann und G. F. Grossmann) 452

Papierchromatographische Bestimmung der Lactose neben anderen Zuckern (R. Heyworth und J. S. D. Bacon; F. J. Bealing und J. S. D. Bacon; S. M. Partridge; H. A. Krebs und R. Hems; M. Somogyi; N. Nelson) . 452

Bestimmung der Wirksamkeit des Enzyms β-Glucuronidase (J. A. R. Mead, J. N. Smith und R. T. Williams) 452

Polarographische Bestimmung von Homogentisinsäure im pathologischen Urin (M. Jirka, E. Krejčí, J. Duchoň und A. F. Richter; R. Consden, H. A. W. Forbes, L. E. Glynn und W. M. Stanier) 453

Bestimmung von Sterinen, Aminen, Säuren und Aldehyden (W. M. Stokes, W. A. Fish und F. C. Hickey) 453

Papierchromatographie von Steroiden (G. W. Oertel; G. W. Oertel; H. Fischbach und J. Levine; H. Fischbach und J. Levine). 454

UR-Absorption von Sterinen mit reduziertem A-Ring (H. Rosenkrantz und P. Skogstrom; H. Rosenkrantz und P. Skogstrom) 454

Bestimmung von α-Ketol-Substanzen in Harnextrakten und auf Papierchromatogrammen mittels Tetrazoliumblaus (J. C. Touchston und Ch.-T. Hsu; R. H. D. Heard und H. Sobel) 454

Einfache Apparatur zur Gradient-Elutions-Chromatographie von 17-Ketosteroiden (A. E. Kellie und A. P. Wade; A. E. Kellie; T. K. Lakshmanan und S. Lieberman) 455

Vergleich von 17-ketogenen Steroiden und säurestabilen formaldehydogenen Steroiden (S. L. Tompsett und D. C. Smith; S. L. Tompsett und D. C. Smith; S. L. Tompsett und D. C. Smith) 455

Bestimmung von 17-ketogenen Steroiden im Harn (S. L. Tompsett und D. C. Smith) 456

Fluorimetrische Bestimmung von Δ^4-3-Ketosteroiden (D. Abelson und Ph. K. Bondy) 456

Bestimmung von Δ^4-3-Ketosteroiden mit Hilfe von Isonicotinsäurehydrazid (E. J. Umberger) 457

Fluorimetrische Bestimmung von 0,1—10 Mikrogrammen Cholesterin (R. W. Albers und O. H. Lowry; O. H. Lowry, N. R. Roberts, K. Y. Leiner, M. L. Wu und A. L. Farr) 458

Polarographische Prüfung auf Ketosteroide des Cholesterins (D. M. Robertson; M. P. Levèque und F. Roth) 458

Chromatographische Differenzialmikrobestimmung von Gallensäuren in der Galle (T. Arima; E. Murakami) 458

Bestimmung von Oestron, Oestradiol-17β und Oestriol im menschlichen Harn mittels einer Gradient-Elutions-Verteilungschromatographie (E. H. Aitken und J. R. K. Preedy; L. L. Engel, W. R. Slaunwhite, P. Carter und I. T. Nathanson) 459

Papierchromatographische Trennung mehrerer Steroidglucuronide und -sulfate (M. L. Lewbart und J. J. Schneider) 459

Corticoide (W. R. Eberlein und A. M. Bongiovanni; I. E. Bush; W. Garn; Hj. Staudinger und Mitarb.; S. L. Tompsett und D. C. Smith) 460

Seite

Bestimmung von Vitamin E im menschlichen Serum (W. Feldheim und H. Plessing) 461

Bestimmung der Porphyrine in Knochen, Zähnen und Muscheln (T. K. With; C. Rimington und S. L. Sveinsson) 461

Nachweis und Bestimmung von 5-Hydroxyindolessigsäure im Harn (A. Hanson und F. Serin; V. Erspamer; V. Erspamer und G. Boretti) . . . 462

Bestimmung von 5-Hydroxytryptamin im Harn (F. Lembeck und K. Neuhold; T. B. B. Crawford und A. S. Outschoorn; J. H. Gaddum, W. S. Peart und M. Vogt) 462

Unterscheidung von Tetracyclin, Oxytetracyclin und Chlortetracyclin (O. N. Yalcindag; O. N. Yalcindag) 463

Photometrische Bestimmung von Cycloserin (L. R. Jones) 463

Apparatur zur Reinigung des Antibioticums Bacillomycin R (A. Pinsky und S. Raymond) 464

Komplexon 464

Druckfehlerberichtigungen 160

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Institut für angewandte Botanik der Universität Tübingen
(Direktor: Prof. Dr. W. Zimmermann)

Eine thermokonstante Chromatographierkammer

Von
W. Ensslin

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. Februar 1956)

Die Papierchromatographie erfordert in zahlreichen Fällen die Einhaltung leidlicher Temperaturkonstanz, welche durch die Aufstellung der chromatographischen Einrichtung in temperaturkonstanten Räumen leicht zu erreichen ist. Wenn diese Möglichkeit nicht gegeben ist, muß das zum Chromatographieren benutzte Gerät selbst als Thermostat angelegt werden. Über eine Konstruktion dieser Art, die sich sehr gut bewährt hat und außerordentlich robust ist, soll hier berichtet werden.

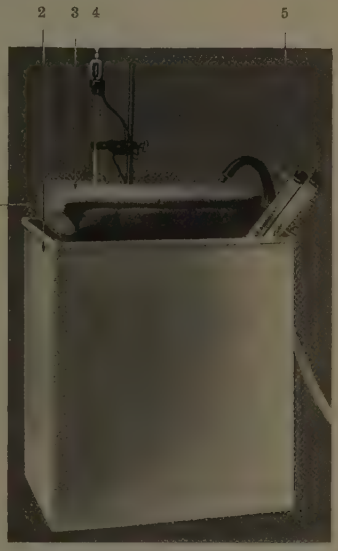


Abb. 1. Ansicht: 1. Blickrichtung in Abb. 2; 2. Mantel des Wasserbades; 3. Filzhaube; 4. Kontaktthermometer; 5. Gefäße für das Lösungsmittel

Das zum Chromatographieren benutzte, kastenförmige Gerät (Abb. 1) ist aus dem Kunststoff Polyvinylchlorid gebaut und von einem Wassermantel umgeben (Abb. 3, S. 3). Der äußere Kasten ist aus Eisenblech hergestellt. Das Wasserbad wird durch eine Elektrolytheizung (Abb. 2, S. 2) unter Kontrolle eines Kontaktthermometers auf der gewünschten Temperatur gehalten. Die Einstellung von Temperaturgefällen im Wasserbad wird durch ständigen Umlauf des Wassers mittels eines horizontal treibenden Propellers vermieden. Als Propellerantrieb dient eine Wasserturbine.

Die Elektrolytheizung besteht aus einem am Boden des Wasserbades um die Basis des inneren Kastens umlaufenden Glasrohr, dessen beide Enden an einer Schmalseite des Thermostaten zur Einführung der

Elektroden über die Wasseroberfläche hochgezogen sind. Die Füllung der Heizung besteht aus gesättigter wäßriger Kochsalzlösung. Die Beheizung erfolgt durch 220 V Wechselstrom. Die Oberfläche des Wasserbades ist mit einem Verdunstungsschutz in Form einer 2—3 mm hohen Paraffinöl-

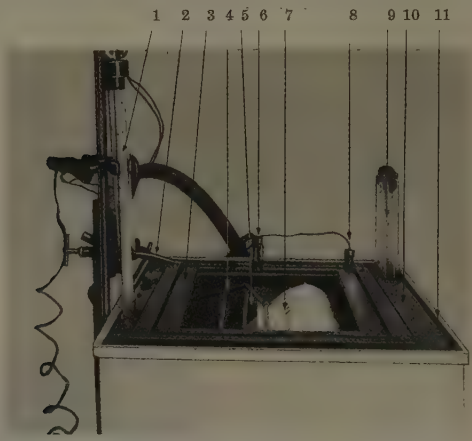


Abb. 2. Chromatographierkammer geöffnet: 1. Kontaktthermometer; 2. Rührwerk des Wasserbades; 3. Oberer Rand der Chromatographierkammer; 4. Gläserne Leiter für die Chromatogramme; 5. Trog; 6, 8. Elektroden der Heizung; 7. Eingelegtes, noch nicht gelaufenes Chromatogramm; 9. Gefäße zur Aufbewahrung des Lösungsmittels; 10. Wasserbad; 11. Außenmantel des Wasserbades

schicht versehen. Der Auftrieb des inneren Kastens wird durch einen Bleibarren entsprechenden Gewichts, der am Boden des Kastens liegt, kompensiert.

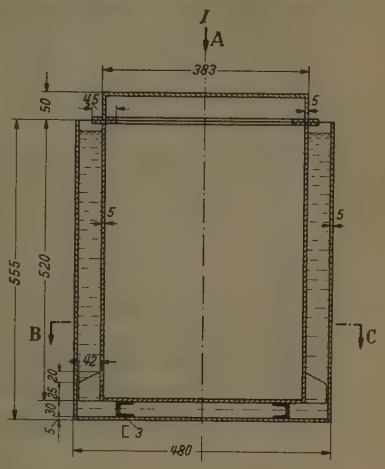
Der innere Kasten des Thermostaten muß zur Vermeidung eines allerdings geringen vertikalen Temperaturgefälles mit einer dicken Filzhaube bedeckt werden (Abb. 1). Es wurde jedoch bisweilen das Temperaturgefälle zur Erzeugung spezieller Chromatogramme ausgenutzt. Es stellte sich in diesem Falle nach kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, dadurch charakterisiert, daß von der bereits durch das Lösungsmittel gefeuchteten Fläche des Chromatogramms gerade soviel Lösungsmittel, wie das Chromatogramm aus dem Trog ansaugt, in die Kammer hinein verdampft. Das vom Chromatogramm verdampfende Lösungsmittel kondensiert sich am Deckel der Kammer.

Infolge dieser Vorgänge bleibt die Lösungsmittelfront des Chromatogramms nach Erreichung des Fließgleichgewichtes im Dampfraum stehen, während die Substanzen im Chromatogramm weiterwandern, und zwar unter sich ständig vermindernder Geschwindigkeit. Infolge noch keineswegs geklärter Umstände sind unter diesen Verhältnissen Substanzgemische besonders gut aufgetrennt, die Substanzkonzentration in

den Flecken ist besonders hoch und die Flecke sind sehr scharf umrissen. Dies gilt insbesondere für sehr langsam laufende Papiersorten. Eine Erklärungsmöglichkeit bietet die Annahme, daß bereits innerhalb eines primär etwa 1 cm langen Substanzfleckens ein Gefälle der Wanderungsgeschwindigkeit auftritt und zwar derart, daß das hintere Ende des Fleckens rascher wandert als das vordere. Dadurch würden die Substanzflecken in der Wanderungsrichtung des Chromatogramms zusammengedrängt werden. Es lassen sich immerhin durch ein starkes Temperaturgefälle Substanzflecken erzeugen, welche 5—6 mal breiter als lang sind.

Der dreikantige Trog, in welchen die Chromatogramme zur absteigenden Chromatographie eingelegt werden, ist dicht unter dem oberen Rand des inneren Kastens angebracht (Abb. 2). Die Chromatogramme hängen über die Sprossen einer in den Trog gelegten, beiderseits über dessen Ränder inner- und außerhalb im Winkel von 45° nach abwärts geneigten gläsernen Leiter.

Das meist zweiphasige Lösungsmittelgemisch muß selbstverständlich, bevor es zum Chromatographieren verwendet wird, auf die Temperatur des Thermostaten gebracht werden. Es wird daher in entsprechend langen, röhrenförmigen Gefäßen im Wasserbad aufbewahrt.



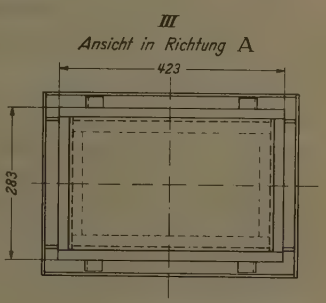


Abb. 3. Bauskizze des Thermostaten

Der Thermostat arbeitet in unserem Labor zuverläßig zwischen 20° C und 45° C, jedoch ist es durchaus möglich, den Temperaturbereich zu erweitern. Ein Aufheizen über die angegebene Temperaturspanne hinaus erfordert keine weiteren Vorkehrungen. Ist es erforderlich, unterhalb der Raumtemperatur zu arbeiten, genügt es, einen von Leitungswasser durchflossenen Kühler von derselben Bauart wie die oben beschriebene Heizung 5 cm unter der Wasseroberfläche des Wasserbades einzuhängen, um auf 12° C herunter zu kommen. Die Temperaturregelung besorgt auch in

diesem Falle die Heizung. Die Temperatur wird dann auf $\pm$ 0,2—0,3° C konstant gehalten. Ein Rührer im Heizbad ist in diesem Fall jedoch unerläßlich.

Bei ausschließlichem Gebrauch der Heizung, also oberhalb der Zimmertemperatur, schwankt die eingestellte Temperatur um $\pm$ 0,1° C.

Die Einführung des Lösungsmittels in den Trog erfolgt nach Angleichen der Chromatogramme im Dampfraum durch den Deckel des inneren Kastens mittels eines Rohres.

Werner Ensslin, Institut für angewandte Botanik der Universität Tübingen, Wilhelmstraße

---

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität zu Ljubljana, Jugoslawien

Ein weiterer Beitrag zur photometrischen Bestimmung einiger aromatischer Amine an Hand der Lauthschen Reaktion

Von

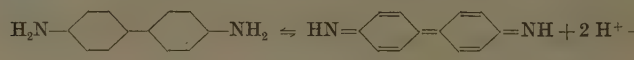
J. Jan, J. Kolšek und M. Perpar

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. April 1956)

In einer früheren Mitteilung wurde über ein Verfahren zur photometrischen Bestimmung aromatischer Amine (Anaesthesin, Diphenylamin, α-Naphthylamin, p-Toluidin, Benzidin, Phenylendiamin und o-Tolidin) an Hand der Lauthschen Reaktion berichtet[15]. Der Nachteil der beschriebenen Methode liegt in der relativ geringen Beständigkeit der erhaltenen Farbe, die es notwendig macht, beim Messen eine bestimmte Zeit streng einzuhalten. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, setzten wir die damaligen Versuche fort. Nach Untersuchung des Einflusses der Menge und Einwirkungsdauer des Oxydanten, der Art der verwendeten Säure, des Reaktionsmediums usw. gelang es schließlich, ein gut brauchbares modifiziertes Verfahren auszuarbeiten, das sich auch bei einer Reihe früher nicht verwendeter Amine bewährte.

Über den den Bestimmungsmethoden zugrunde liegenden Verlauf der Oxydation der Amine sei folgendes angeführt. In allen Fällen entstehen gefärbte Verbindungen vom Chinontypus, für Benzidin z. B. gilt das Schema:



In ähnlicher Weise gilt für die Umsetzung des Bleidioxyds folgende Reaktionsgleichung:

$$Pb^{++} + 2\,H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e.$$

Die Antriebskraft für den Verlauf der gesamten Reaktion ergibt sich aus der Formel:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[\text{Imin}]\,[Pb^{++}]}{[\text{Amin}]\,[PbO_2]\,[H^+]^2}.$$

Aus der Gleichung geht hervor, daß die Reaktion unter anderem auch p_H-abhängig ist. Für Bleidioxyd, welches in Form der festen Phase im Überschuß vorliegt, kann die Aktivität gleich eins gesetzt werden. Die Farbbildung ist eine Gleichgewichtsreaktion, die so lange fortschreitet, bis die Differenz ΔG° gleich Null wird. Im Gleichgewichtszustand ist im Reaktionsgemisch eine gewisse Menge von farblosem Amin neben einer entsprechenden Menge gefärbten Imins zu finden. Wird der Überschuß an PbO_2 abfiltriert, so ist das Gleichgewicht gestört und ein Teil des Imins wird zu Amin reduziert. Die Abnahme der Farbintensität nach dem Entfernen von PbO_2 wurde zeitlich verfolgt. Es wurde dazu Monomethylanilin verwendet und die Extinktion mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach LANGE unter Anwendung des Farbfilters BG 7 gemessen.

Die Konzentration an Monomethylanilin betrug 25 μg/ml. Als Säure wurde eine 3 m Lösung von Phosphorsäure verwendet. Auf 1 ml der Lösung setzte man 25 mg PbO_2 zu, ließ 5 min unter zeitweiligem Umschütteln stehen, filtrierte danach das PbO_2 ab und maß die Farbintensität. Die Messungen wurden in den in der folgenden Tabelle angegebenen Zeitabständen wiederholt.

Zeit	5 min	10 min	20 min	60 min	100 min	160 min
Extinktion ε . .	0,155	0,139	0,120	0,120	0,119	0,110

Aus Abb. 1, die die erhaltene Kurve wiedergibt, geht hervor, daß die Farbintensität innerhalb der ersten 30 min stark abnimmt; später ist die Abnahme gering. Derselbe Effekt wurde auch bei anderen Aminen beobachtet.

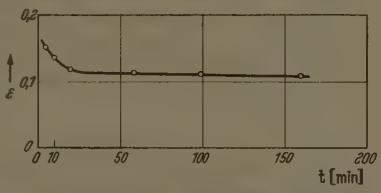


Abb. 1. Abnahme der Farbintensität in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Entfernen von PbO_2

Die Amine vom Benzidintypus können teilweise oder ganz oxydiert werden. Es entstehen im ersten Fall Semichinone (I) und im letzteren Fall Holochinone (II):

(I)

(II)

Schon Piccard[18] stellte fest, daß die Holochinone teilweise oder ganz in Salzformen übergeführt werden können, je nachdem ob eine schwache oder starke Säure als Lösungsmittel zur Anwendung gelangt. In Abhängigkeit von der Acidität können daher Holochinone in folgenden Formen vorliegen:

neutrales Medium

schwach saures Medium

stark saures Medium

Von dem Oxydationsgrad und der Stufe der Salzbildung hängt die Farbe der Verbindung ab. Verschiedene Autoren[11, 16] stellten bereits eine geringe Stabilität der Oxydationsprodukte bei höheren p_H-Werten fest. Bei entsprechender Acidität sind die Produkte dagegen stabil und gegenüber der Einwirkung des Luftsauerstoffes beständig[16]. Bei der Oxydation entstehen nicht immer einheitliche Produkte, oft treten Polymerisation, Hydrolyse, Kondensation u. a. auf.

Essigsäure, die wie früher[15] verwendet wurde, ist eine schwache Säure, deren Acidität für eine vollkommene Salzbildung der Amine und Imine nicht ausreicht. Deswegen ergibt sich in essigsauren Lösungen oft eine Polymerisation und Substitution[12, 16, 19]. Nach Tolman[22, 26] soll sich bei der Essigsäure die Tendenz zur Bildung verschieden gefärbter Verbindungen geltend machen, er empfiehlt stärkere anorganische Säuren für photometrische Bestimmungen. Wir stellten deshalb Versuche mit verschiedenen anorganischen Säuren an und beobachteten folgendes:

Halogenwasserstoffsäuren oder Perchlorsäure liefern bei der Lauthschen Reaktion in Anfang die gleichen Farben wie Essigsäure. Später entstanden jedoch anders gefärbte Produkte. Es kommt zur Bildung der Halogenimine[20] oder zum Halogenieren des Benzolkernes mit dem in Freiheit gesetzten Chlor, wobei die Oxydationsprodukte meist rot gefärbt sind.

In Schwefelsäure wird das Redoxpotential des PbO_2 erhöht, wodurch die Amine einer stärkeren Oxydation unterliegen und hierbei andere Endprodukte entstehen.

Gute Resultate wurden mit Phosphorsäure erzielt. Die Anwendung dieser Säure bringt verschiedene Vorteile mit sich:

1. Wegen des höheren Aciditätsgrades wird eine größere Stabilität der Oxydationsprodukte und damit der zu messenden Farbe erreicht.

2. Die Säure selbst ist farblos und nicht flüchtig.

3. Da die Phosphorsäure eine starke Säure ist, gehen die Amine und Imine vollkommen in Salze über, was zu einheitlicheren Produkten und einer strenger definierten Farbe führt.

Der Nachweis der einzelnen Oxydationsprodukte wurde auf papierchromatographischem Wege erbracht, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Außer dem Bleisuperoxyd werden im Schrifttum noch andere Oxydationsmittel zur Ausführung der LAUTHschen Reaktion empfohlen. Es sind dies u. a. $SnCl_4$ (das in der festen Form auch für colorimetrische Bestimmungen geeignet ist[5]), Ammoniumpersulfat in Verbindung mit $AgNO_3$ als Katalysator[6], Bariumperoxyd[3], Wasserstoffperoxyd[1, 14], Benzoylperoxyd[17], Peressigsäure[13], Kaliumdichromat[10], Vanadate[24], Stickstoffoxyde[23], Cyanoferrat(III)[4], Eisen(III)-chlorid[21], Chlorate[9], Chlorkalk[7] und freie Halogene[7, 20, 23].

Bei unseren Versuchen wurden neben PbO_2 noch MnO_2[2], $K_2Cr_2O_7$ und $K_3[Fe(CN)_6]$ verwendet. Mit Mangandioxyd wurden die gleichen Farben wie mit PbO_2 erreicht. Bei den anderen Oxydationsmitteln [Kaliumdichromat, Kaliumcyanoferrat(III)] machten sich die Eigenfarben der Oxydanten störend bemerkbar. Außerdem ist bei diesen $\Delta G°$ für das gesamte Redoxsystem noch von der Konzentration des Oxydanten abhängig, was für die quantitative Arbeit von Nachteil ist. Gegenüber diesen Oxydanten wird man die Oxydationsmittel in fester Form (PbO_2, MnO_2, Ag_2O) vorziehen, weil bei diesen die Aktivität immer gleichbleibend ist.

Auch das Lösungsmittel spielt bei der Ausführung der LAUTHschen Reaktion eine gewisse Rolle. In wäßriger phosphorsaurer Lösung gibt Diphenylamin ein Holochinoid von gelber Farbe, in 50% iger äthanolischer Lösung dagegen ein Merichinoid von blauer Farbe. Allgemein wird die Differenz der Redoxpotentiale von Oxydant und Reduzent (Amin) in organischen Lösungsmitteln (Äthanol, Aceton) gegenüber wäßrigen Lösungen merklich kleiner[16, 8]. Organische Lösungsmittel haben sich dort bewährt, wo die Amine in wäßrigem Medium zu wenig löslich sind.

In einigen Versuchen wurde noch festgestellt, welchen Einfluß die Menge des zugesetzten PbO_2 auf die Farbbildung ausübt. Zu 15 ml einer Dimethylanilinlösung (50 μg/ml) wurden gewogene Mengen von PbO_2 zugesetzt, es wurde 4 min kräftig geschüttelt und PbO_2 abzentrifugiert. Die Messung der Extinktion wurde mit dem Filter BG 7 durchgeführt, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Menge des zugesetzten PbO_2	60 mg	100 mg	300 mg	600 mg	800 mg	1000 mg
Extinktion ε .	0,31	0,28	0,25	0,24	0,23	0,23

Aus der Abb. 2, die diese Kurve veranschaulicht, geht hervor, daß bei größerem PbO_2-Zusatz eine geringere Farbintensität erreicht wird. In einem weiteren Versuch wurde die Farbintensität bei einer konstanten Menge von PbO_2 (25 mg/ml) zeitlich verfolgt. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

Zeit	5 min	15 min	40 min	60 min	80 min	140 min
Extinktion ε . .	0,44	0,45	0,43	0,33	0,25	0,22

Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, nimmt während der ersten Zeit die Farbintensität etwas zu, später wird jedoch eine Abnahme der Farbintensität bemerkbar, bis ein Endwert erreicht ist. Die Ergebnisse beider Versuche deuten darauf hin, daß eine Adsorption der gefärbten Oxydationsprodukte am PbO_2 stattfindet, wodurch die Farbintensität der Lösung herabgesetzt wird. Ist die Menge des zugesetzten PbO_2 gleichbleibend, so nimmt die Intensität der Farbe mit dem Fortschreiten der Oxydation zuerst zu, später findet wieder eine Abnahme der Farbintensität statt, da sich der Einfluß der Adsorption geltend macht. Eine zu geringe Menge des Oxydanten verlängert die Oxydationsdauer, ein größerer Überschuß ist wegen der auftretenden Adsorptionserscheinung ebenfalls zu vermeiden.

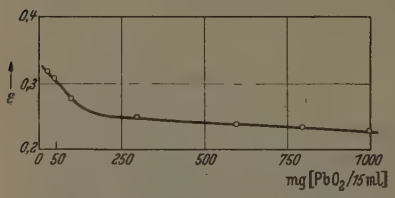


Abb. 2. Abhängigkeit der Farbintensität von der Menge des zugesetzten PbO_2

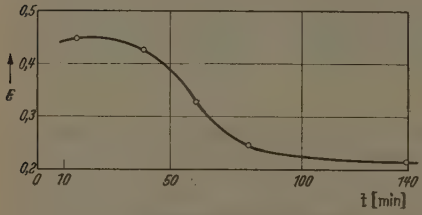


Abb. 3. Abhängigkeit der Farbintensität von der Wirkungsdauer des Oxydanten

Nach der modifizierten Methode wurde die quantitative Bestimmung folgender Amine durchgeführt: Monomethylanilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Diphenylamin, Triphenylamin, Äthyldiphenylamin, m-Tolidin und Anilin. Zur Ausführung der Lauthschen Reaktion wurde durchweg 3 m phosphorsaure Lösung benutzt, bei wenig löslichen Aminen wurde die Reaktion in 50%igem äthanolischem Medium durchgeführt. Die Messungen wurden mit dem Beckman-Spektralphotometer in 1 cm-Küvetten durchgeführt.

Monomethylanilin gibt in phosphorsaurer, wäßriger und 50%iger äthanolischer Lösung eine beständige orange Farbe mit einem Absorptionsmaximum bei 450 mμ. Die Eichkurve wurde mit einer äthanolischen Lösung im Intervall der Konzentration bis 10 μg/ml aufgestellt.

Dimethylanilin. In Essigsäure liefert Dimethylanilin ein Gemisch verschiedener Oxydationsprodukte mit schlecht definiertem Absorptionsmaximum. In phosphorsaurem Medium wird einheitliche gelbe Farbe gebildet, die ein Absorptionsmaximum bei 460 mμ aufweist. Die Eichkurve wurde in wäßriger Lösung für das Konzentrationsintervall bis 10 μg/ml aufgestellt.

Diäthylanilin liefert gegenüber dem Dimethylanilin schon in 10%iger Essigsäure ein einheitliches Oxydationsprodukt von orange Farbe mit dem Absorptionsmaximum bei 475 mμ. Zur Aufstellung der Eichkurve wurde eine wäßrige Lösung bis zur Grenzkonzentration von 50 μg/ml herangezogen.

Diphenylamin. In Form der rotviolett gefärbten merichinoiden Verbindung wurde Diphenylamin schon in der ersten Arbeit[15] erhalten. In phosphorsaurem Medium dagegen wird das grünlichgelb gefärbte holochinoide Salz gebildet. In 50%iger äthanolischer Lösung entstehen beide Formen nebeneinander, die Lösung weist ein Absorptionsmaximum bei 430 mμ und das andere bei 570 mμ auf. Für quantitative Bestimmungen hat sich die merichinoide Form mit dem Absorptionsmaximum bei 570 mμ als günstig erwiesen. Die Eichkurve wurde deswegen mit einer äthanolischen Lösung bis zur Grenzkonzentration 10 μg/ml aufgestellt.

Äthyldiphenylamin. In essigsaurem und phosphorsaurem Medium wird das merichinoide Salz fuchsinroter Farbe gebildet, welches ein Absorptionsmaximum bei 515 mμ aufweist. Nebenbei entsteht noch die goldgelbe holochinoide Verbindung mit dem Absorptionsmaximum bei etwa 420 mμ. Für die Eichkurve wurde eine äthanolische Lösung von der Konzentration bis 10 μg/ml verwendet, in welcher die merichinoide Form vorherrscht. Die Messungen wurden bei 515 mμ durchgeführt.

Triphenylamin. In äthanolischer phosphorsaurer Lösung entsteht ein Oxydationsprodukt blauer Farbe, welches in der Literatur als chinoides Salz des Tetraphenylbenzidins erwähnt wird[25]. Die Farblösung besitzt ein Absorptionsmaximum bei 660 mμ, bei welchem die Messungen durchgeführt wurden. Die Eichkurve wurde für den Bereich bis 10 μg/ml aufgestellt.

m-Tolidin gibt in wäßriger oder äthanolischer phosphorsaurer Lösung einheitliche Oxydationsprodukte orangegelber Farbe mit einem Absorptionsmaximum bei 450 mμ. Photometrische Bestimmungen wurden mit Konzentrationen bis 10 μg/ml durchgeführt.

Anilin. In essigsaurer Lösung entstehen violettgefärbte Oxydationsprodukte, die sehr unbeständig sind und in chemischer Hinsicht verschiedenen Veränderungen unterliegen. In 3 m Phosphorsäure wird dagegen eine beständige orangegelbe Farbe gebildet, die ein Absorptionsmaximum bei 427 mμ besitzt. Dieselbe Farbe wird auch im äthano-

lischen Medium gebildet. Quantitative Bestimmungen wurden im Konzentrationsbereich bis 10 μg/ml durchgeführt.

In den Abb. 4 und 5 sind die erhaltenen Eichkurven für obengenannte Amine graphisch dargestellt. Aus den Abbildungen geht hervor, daß innerhalb des angeführten Konzentrationsbereiches das Beersche Gesetz voll erfüllt ist und die erhaltenen Eichkurven einen geradlinigen Verlauf aufweisen.

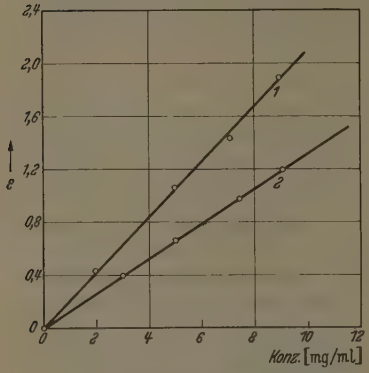


Abb. 4. Eichkurven für Benzidin (1) und Monomethylanilin (2)

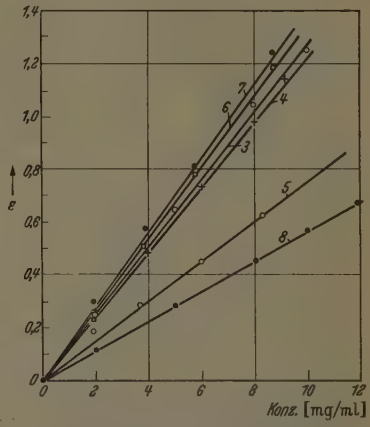


Abb. 5. Eichkurven für Anilin (3), Äthyldiphenylamin (4), Diphenylamin (5), Diäthylamin (6), Dimethylanilin (7) und Triphenylamin (8)

Arbeitsvorschrift. Wasserlösliche Amine werden in 3 m Phosphorsäure aufgelöst. Zum Auflösen der Amine, die in Wasser schwer löslich sind, wird eine äthanolische phosphorsaure Lösung (3 m H_3PO_4 in 50%igem Äthanol) verwendet. Man bringt einen aliquoten Teil dieser Lösung in einer Proberöhre mit dem gleichen Lösungsmittel auf 15 ml, setzt eine Messerspitze (etwa 200 mg) PbO_2 zu und läßt 10 min unter gelegentlichem Umschütteln stehen. Das überschüssige PbO_2 wird dann durch Zentrifugieren entfernt und die Farblösung während weiterer 10 min zur Messung gebracht.

Zusammenfassung

An Hand des Studiums der Reaktionsbedingungen wurde eine Verbesserung der photometrischen Methode zur Bestimmung aromatischer Amine an Hand der Lauthschen Reaktion erreicht. Durch die Anwendung der Phosphorsäure an Stelle der schwachen Essigsäure wurde größere Beständigkeit der Farbe erzielt, wodurch Fehler bei quantitativer Arbeit herabgesetzt werden können. Es wurde eine vollkommene Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die Farbreaktion bei Monomethyl-, Dimethyl-, Diäthyl-anilin, Di- und Tri-phenylamin, Äthyldiphenylamin, m-Tolidin und Anilin bewiesen. Auf diese Weise lassen sich Amine noch bis zu einer Konzentration von unter 1 μg/ml quantitativ erfassen.

Literatur

[1] ADLER, O., u. R. ADLER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **41**, 59 (1904); vgl. Chem. Zbl. **75**, I, 972 (1904). — [2] ALLAN, Z. J., u. J. FILIPI: Chem. Listy **46**, 494 (1952); vgl. Chem. Abstr. **75**, 3810 (1953). — [3] BALDEON, E. R.: Rev. fac. farm. bioquim. Univ. Mayor S. Marcos (Lima-Peru) **10**, 146 (1949); vgl. Chem. Abstr. **72**, 4819 (1950). — [4] BARSILOWSKY, J.: J. russ. physik.-chem. Ges. **37**, 337 (1905); vgl. Chem. Zbl. **76**, I, 1706 (1905). — [5] BURCHFIELD, H. P., and J. N. JUDY: Analyt. Chemistry **19**, 786 (1947); vgl. Chem. Abstr. **42**, 402 (1948). — [6] CÂNDEA, C., et E. MACOVSKI: Bull. Soc. chim. France. (5) **4**, 1398 (1937); vgl. diese Z. **125**, 49 (1943). — [7] CLAUS, A., u. E. RISLER: Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 82 (1881). — [8] CONANT, J. B., and L. F. FIESER: J. Amer. chem. Soc. **46**, 1858 (1924). — [9] DATTA, R. L., and J. K. CHONDHURY: J. Amer. chem. Soc. **38**, 1079 (1916); vgl. Chem. Zbl. **87**, II, 565 (1916). — [10] DOBRINER, P., u. A. OSWALD: diese Z. **52**, 229 (1913). — [11] FIESER, L. F.: J. Amer. chem. Soc. **52**, 5204 (1930). — [12] FIESER, L. F.: J. Amer. chem. Soc. **52**, 4915 (1930). — [13] GREENSPAN, F. P.: Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **39**, 847 (1947); vgl. Chem. Zbl. **119**, II, 1173 (1948). — [14] ILOSVAY VON NAGY ILOSVA L.: Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2029 (1895). — [15] KOLŠEK, J.: diese Z. **140**, 426 (1953). — [16] OLDFIELD, L. F., u. J. O'M BOCKRIS: J. physic. Colloid Chem. **55**, 1255 (1951). — [17] DE PAOLINI, I.: Atti Reale Acad. Sci. Torino **65**, 201 (1930); vgl. Chem. Zbl. **102**, I, 490 (1931). — [18] PICCARD, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1860 (1913). — [19] REMICK, A. E.: Electronic Interpretation of organic Chemistry, Wiley (1950), N. Y. S. 559. — [20] SCHLENK, W. u. A. KNORR: Liebigs Ann. Chem. **363**, 313 (1908); vgl. Chem. Zbl. **80**, I, 179 (1909). — [21] SNELL, F. D., and C. T. SNELL: Colorimetric Methods of Analysis, Van Nostrand (1954), Vol IV, S. 225. — [22] TOLMAN, L. M., and T. C. TRESCOT: J. Amer. chem. Soc. **28**, 1619 (1906); vgl. Chem. Zbl. **78**, I, 192 (1907). — [23] VUKČEVIĆ-KOVAČEVIĆ, V., u. T. BIČAN-FIŠTER: Farmac. Glasnik **7**, 421, 445 (1951). — [24] WELCHER, F. J.: Organic analytical Reagents, Van Nostrand N. Y. (1948), Vol. II, S. 291, 365, 270, 470. — [25] WIELAND, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 886 (1919); vgl. diese Z. **81**, 366 (1930). — [26] YOE, J. H.: Photometric chemical Analysis; Vol. I; Wiley N. Y. (1928) S. 421.

Frau Prof. Dr.-Ing. MARIJA PERPAR, Ljubljana, Vegova 4 (Jugoslawien)

Aus dem Zentrallaboratorium der Fagersta Bruks AB, Fagersta (Schweden)

Über die Grundsubstanz- und Linienwahl bei der Spektralanalyse mit Funkenanregung

Von

NIILO LOUNAMAA

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

In manchen Fällen der spektralanalytischen Praxis können die Grundsubstanz sowie auch die Bezugselemente und die Bezugslinien vom Spektralanalytiker gewählt werden. Die Problemstellung dabei ist zu ermitteln, nach welchen Leitprinzipen diese gewählt werden sollen, und eine wie

große Rolle dabei den verschiedenen anerkannten Parametern zuzuschreiben ist. Das Ziel ist, bei einer gegebenen Funkenanregung eine möglichst große Reproduzierbarkeit der Intensitätsverhältnisse zu erhalten.

Bekanntlich sind die folgenden Grundvorgänge zu betrachten: 1. Verdampfung, 2. Ionisierung, 3. Anregung, 4. Selbstabsorption. Die Verdampfungseigenschaften spielen bei Funkenanregung im allgemeinen eine verhältnismäßig kleinere Rolle als bei Bogenanregung. Damit soll nicht gesagt werden, daß die Verdampfungseigenschaften im Vergleich zu anderen Eigenschaften zu vernachlässigen sind. In gewissen Fällen können sie sogar entscheidend sein. Jedoch sollen sie hier nicht behandelt werden; vielmehr sollen nur die Grundvorgänge 2 und 3 berücksichtigt werden.

Die Grundvorgänge Ionisation und Anregung, können bis zu einer gewissen Grenze auch mit einfachen mathematischen Ausdrücken beschrieben werden. Aus den wohlbekannten Gleichungen für das Ionisationsgleichgewicht

$$\frac{x^2}{1-x^2}\,p = KT^{2,5}\cdot e^{-\frac{E_I}{T}} \qquad (1)$$

und für die Linienintensität

$$J_A = N_A\cdot A\cdot\frac{g}{g_0}\cdot e^{-\frac{E}{kT}}\cdot h_\nu \qquad (2)$$

ergibt sich nach Gleichsetzung von $N_A + N_I = N$ und $\frac{N_I\cdot N_e}{N_A} = \frac{x^2}{1-x^2}\,p$ als Verhältnis von zwei Atomlinien: (3)

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{N_1}{N_2}\cdot\frac{K_2\cdot T^{2,5}\cdot e^{-\frac{E_{I_2}}{T}} + N_e}{K_1\cdot T^{2,5}\cdot e^{-\frac{E_{I_1}}{T}} + N_e}\cdot e^{-\frac{E_1-E_2}{T}}\cdot K_3\ *$$

Im zweiten Term der rechten Seite tritt dieser Einfluß der Grundsubstanz in Erscheinung. Wie z. B. schon HULDT[3] festgestellt hat, soll nach der Gleichung (3) die Grundsubstanz möglichst leicht ionisierbar sein und die Ionisations- und Anregungspotentiale der zu vergleichenden Elemente sollen möglichst gleich sein, um eine möglichst große Konstanz in den Linienverhältnissen zu erzielen.

Die Rolle der Selbstabsorption ist vor allem von COWAN u. DIEKE[1] gründlich behandelt worden. Auf Grund theoretischer Überlegungen sowie auch experimenteller Daten kommen die genannten Autoren dazu, daß schwache Linien, nicht Grundlinien, angewendet werden müssen, um

* Die Bezeichnungen in den Gleichungen haben folgende Bedeutungen: K, K_1, K_2, K_3 sind Konstanten. x ist der Ionisationsgrad; E_I das Ionisationspotential; J_A die Intensität einer Atomlinie; g das statistische Gewicht; A die Übergangswahrscheinlichkeit; E das Anregungspotential; N die Anzahl der Atome und Ionen; N_A die Anzahl der Atome; N_I die Anzahl der Ionen; N_e die Anzahl der Elektronen.

Selbstabsorption zu vermeiden. Ob große Selbstabsorption ohne weiteres mit großer Streuung der Intensitätsverhältnisse verbunden ist, wird nicht ausdrücklich gesagt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, einige experimentelle Daten zu obengenannten Zusammenhängen in allgemeinorientierender Weise zu geben. In dieser Absicht wurden einige, auch in der Praxis anwendbare Elemente verschiedener Ionisationspotentiale in Form ihrer Sulfate als Grundsubstanzen gewählt. Die zu untersuchenden Linien sollen dann von Elementen herstammen, die in niedrigen Gehalten diesen Grundsubstanzen beigemengt wurden. Wiederholte Funkenaufnahmen geben dann die Spektren, in denen die Streuung der Linienverhältnisse als Funktion der verschiedenen Parameter ausgewertet wird.

Angewandte Methode

Versuchsmischungen wurden hergestellt, indem man verschiedene Elemente zu Lösungen von Cs_2SO_4, Li_2SO_4, $MgSO_4$ und $CdSO_4$ zufügte und diese Lösungen eindampfte. Die Rückstände wurden getrocknet, sehr gründlich homogenisiert, mit Graphit 1:1 gemischt und zu Briketts gepreßt. Die Zusammensetzungen der Mischungen sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Tabelle 1. *Die Zusammensetzung der Versuchsmischungen*

Element %	Cs_2SO_4	Li_2SO_4	$MgSO_4$	$BeSO_4$	$CdSO_4$
As	3	1,5	0,3	0,3	0,3
Cd	3	1,5	0,3	0,3	0,3
Co	6	3	0,6	0,6	0,6
Cu	1	0,5	0,1	0,1	0,1
Fe	1	0,5	0,1	0,1	0,1
In	1	0,5	0,1	0,1	0,1
Zn	3	1,5	0,3	0,3	0,3

Die Aufnahmebedingungen waren:

Anregung. Sekundärspannung 15000 V; Kapazität 3700 pF; Selbstinduktion 230 μH. Quadratisch gleichgerichteter Strom und Belichtungszeit; Cs_2SO_4 I = 2,8 Amp. t = 20 sec; Li_2SO_4 I = 2,7 Amp. t = 20 sec; $MgSO_4$ I = 2,5 Amp. t = 15 sec; $BeSO_4$ 2,5 Amp. t = 15 sec; $CdSO_4$ I = 2,5 Amp. t = 15 sec. Elektrodenabstand: 3 mm. Gegenelektrode: Graphit auf 120° gespitzt. Anzahl der Aufnahmen: 12 von jeder Mischung. Für jede Aufnahme wurde eine frische Oberfläche der Preßelektrode gehobelt sowie eine neue Gegenelektrode angewendet.

Spektrograph. Qu 24 mit Zwischenabbildung. Spaltbreite 0,025 mm. Zweistufenfilter 100 und 10% Transmission. Photographische Emulsion: Ilford Process.

Plattenbehandlung. Entwickler: D 19—b, 1:2 mit Wasser verdünnt. Zeit: 4 min bei 20° C. Während der Entwicklung wurden die Platten mit der Hand unregelmäßig im Bade bewegt.

Photometer. Hilger Nonrecording. Vergrößerung 10fach. Speisung aus einem SÖRENSEN-Spannungsgleichhalter. Spaltbreite: 0,15 mm.

Schwärzungskurven wurden mit der Zweistufenmethode aufgestellt. Die Intensität der Wolframaufnahmen wurde mit einem Sieb variiert; die Wolframlinien wurden in den beiden Stufen des Zweistufenspektrums (100 und 50%) photometriert. Es wurden Linien auf folgenden Wellenlängen gebraucht: 3350, 3050, 2800, 2535, 2425 Å.

Auswertung. Die zu vergleichenden Linien wurden so gewählt, daß ihre Schwärzung immer zwischen $S = 0{,}5$ und $S = 1.2$ lag. Eine Untergrundkorrektur wurde nicht ausgeführt. Die Linienschwärzungen wurden über Schwärzungskurven zu relativen Intensitäten transformiert und die Quotienten berechnet. Die Streuung der Quotienten ergibt die Formel

$$S = \frac{100 \cdot n}{\Sigma J_1/J_2} \cdot \sqrt{\frac{\Sigma\left(1 - \frac{J_1}{J_2}\right)^2}{n-1}}$$

Resultate

Die Streuungen der Intensitätsquotienten sind mit den dazugehörigen atomphysikalischen Daten in folgenden Tabellen wiedergegeben. Die Wellenlängen sowie Ionisierungs- und Anregungspotentiale sind meist nach MOORE[4], in einigen Fällen nach HARRISON[2] oder auch nach SAIDEL, PROKOJEFF u. RAISKI[5] angegeben.

Tabelle 2

Gruppe 1a. Zwei Linien eines Elementes von möglichst gleichem Anregungspotential

Nr.	Element	IP. eV.	Wellenlänge Å	Energieniveaus eV.	Streuung in				
					Cs_2SO_4	Li_2SO_4	$MgSO_4$	$BeSO_4$	$CdSO_4$
1	Cu	7,69	3247,540	0,00— 3,8	1,9	1,7	1,1	2,0	3,2
	Cu		3273,962	0,00— 3,8					
2	Fe	7,86	3020,640	0,00— 4,17	3,1	3,0	2,8		4,6
	Fe		2719,03	0,00— 4,54					
3	In	5,76	3256,090	0— 4,1			1,5	1,1	3,2
	In		3039,356	0— 4,1					
4	Mg	7,61	2795,53	7,61—12,02	5,7	2,4			4,0
	Mg		2802,695	7,61—12,01					
5	Co	7,84	2415,299	0,22— 5,33	3,6	1,6	1.9	2,0	3,0
	Co		2414,458	0,17— 5,29					
6	Co	7,84	2415,299	0,22— 5,33	4,5	4,6	3,6	3,5	5,1
	Co		2521,363	0,00— 4,89					
7	Co	7,84	3044,005	0,00— 4,1		4,5	3,0	3,9	5,2
	Co		2521,363	0,00— 4,89					
8	Co	7,84	2519,829	9,16—14,06	4,4	3,8	2,1		2,6
	Co		2414,064	8,40—1.352					
9	Co	7,84	2519,829	9,16—14,06		0,85	0,72		0,57
	Co		2525,015	9,24—14,13					

Gruppe 1b. Zwei Linien eines Elementes von verschiedenem Anregungspotential

Nr.	Element	IP. eV.	Wellenlänge Å	Energieniveaus eV.	Streuung in Cs_2SO_4	Li_2SO_4	$MgSO_4$	$BeSO_4$	$CdSO_4$
10	Co	7,84	2414,064	8,40—13,52	6,2	3,7	6,4	(4,4)	16
	Co		2414,45	0,17— 5,29					
11	Co	7,84	2414,064	8,40—13,52	5,7	4,4	6,4		15
	Co		2415,999	0,22— 5,33					
12	Co	7,84	2519,822	9,16—14,06	9,9	7,6	7,6	5,5	19
	Co		2521,363	0,00— 4,83					
13	Fe	7,86	2598,369	7,86—12,61	9,1	4,6	(3,6)		8,2
	Fe		2719,03	0,00— 4,54					

Gruppe 2a. Elemente von möglichst gleichem Ionisationspotential und Linien von möglichst gleichem Anregungspotential

14	Fe	7,86	3020,640	0,00— 4,17	6,1	7,6	4,3	5,7	7,1
	Co	7,84	2521,363	0,00 — 4,83					
15	Fe	7,86	3020,640	0,00— 4,17		4,3	2,4	3,6	2,3
	Co	7,84	3044,005	0,00— 4,1					
16	Cu	7,69	3247,540	0,00— 3,8	5,5	2,6	2,8	2,4	3,7
	Co	7,84	3453,505	0,00— 4,02					
17	Fe	7,86	2598,369	7,86—12,01	3,0	4,2	4,1	(6,3)	12
	Co	7,84	2519,822	9,16—14,06					
18	Fe	7,86	2598,369	7,86—12,01		4,1	3,8	(5,9)	11
	Co	7,84	2524,965	9,21—14,13					
19	As	9,76	2780,197	2,30— 6,74	6,7	2,6		5,8	7,1
	Zn	9,35	3345,020	3,4 — 7,8					

Gruppe 2b. Elemente von möglichst gleichem Ionisationspotential, Linien mit verschiedenem Anregungspotential

20	Fe	7,86	2719,03	0,00— 4,54	8,8	5,2	4,5		21
	Co	7,84	2519,822	9,16—14,06					
21	Fe	7,86	3020,640	0,00 — 4,17	8,3	6,0	5,5	7,3	22
	Co	7,84	2519,822	9,16—14,06					
22	Fe	7,86	2598,369	7,86—12,61	8,4	4,2	6,1	6,0	8,4
	Co	7,84	2521,363	0,00— 4,89					
23	Cu	7,69	3273,962	0,00— 3,8	11	4,8	4,9	5,1	19
	Co	7,84	2519,822	9,16—14,06					
24	Cu	7,69	3273,962	0,00— 3,8	13	11			20
	Mg	7,61	2802,695	7,61—12,01					

Gruppe 3a. Elemente von möglichst verschiedenem Ionisationspotential, Linien mit möglichst gleichem Anregungspotential

25	Cd	8,96	3261,057	0. — 3,80			2,2	4,2	5,8
	In	5,76	3256,090	0. — 4,1					
26	Co	7,84	3044,005	0,00— 4,1		3,7	3,3	2,8	4,0
	In	5,76	3039,356	0. — 4,1					
27	Cu	7,69	3273,962	0,00— 3,8		3,4	2,3	4,5	5,2
	In	5,76	3039,356	0. — 4,1					
28	Fe	7,86	3020,640	0,00— 4,17		2,6	3,0	2,5	4,7
	In	5,76	3039,356	0. — 4,1					

Gruppe 3b. Elemente von möglichst verschiedenem Ionisationspotential, Linien mit verschiedenem Anregungspotential

Nr.	Element	IP. eV.	Wellenlänge Å	Energieniveaus eV.	Streuung in Cs_2SO_4	Li_2SO_4	$MgSO_4$	$BeSO_4$	$CdSO_4$
29	As	9,76	2780,197	2,30— 6,74					
	In	5,76	3039,356	0. — 4,1		4,3		7,1	8,6
30	Zn	9,35	3345,020	3,4 — 7,8					
	In	5,76	3256,090	0. — 4,1		1,45	3,3	4,5	5,9
31	Co	7,84	2519,822	9,16—14,06					
	In	5,76	3039,356	0. — 4,1		5,7	3,8	6,1	23

Kritik der Methode

Um von den gemessenen Schwärzungen zu richtigen relativen Intensitäten zu kommen, sind die folgenden Fehlergruppen zu beseitigen:

1. Emulsionsfehler	stokastisch
2. Eberhardeffekt sowie andere Entwicklungsfehler	nicht-stokastisch
3. Schwärzungskurvenfehler	nicht-stokastisch
4. Änderung der γ mit Wellenlänge	nicht-stokastisch
5. Fehler in der Photometrierung	teils stokastisch, teils nicht-stokastisch.

Obgleich die Anzahl der gemessenen Spektren (12) statistisch nicht groß genug ist, werden die oben als stokastisch bezeichneten Fehler nicht weiterbehandelt.

Um die durch ungleichmäßige Entwicklung hervorgerufenen Fehler auszuschalten, geschah die Entwicklung unter besonders sorgfältigem Rühren. Die Linien in unmittelbarer Nähe anderer starker Linien wurden nicht gemessen.

Die Fehlergruppen 3 und 4 sind nur mit sehr großem Arbeitsaufwand unter die gewünschte Grenze zu bringen. Um sie jedoch bei vorliegender Arbeit möglichst klein zu halten, wurde die anzuwendende Emulsionsnummer erst auf allen in Frage kommenden Wellenlängen mit über 30 Meßpunkten kalibriert. Diese Grundkalibrierung wurde durch einige Meßpunkte auf die eigentliche Versuchsplatte nochmals kontrolliert. Es wäre natürlich wünschenswert gewesen, auch die Grundkalibrierung auf der Versuchsplatte auszuführen. Die geringe Linienzahl der Spektren machte aber die Anwendung einer zweiten Platte notwendig.

Die möglichen systematischen Fehler bei der Photometrierung haben in dem Falle keine größere Bedeutung, da es sich nicht um die Größe der Intensitätsquotienten, sondern um ihre Streuung handelt.

Wenn die Streuungen der Intensitätsquotienten nur als Funktion der Ionisationspotentiale und der Anregungspotentiale betrachtet werden, müssen außer den obengenannten Messungsfehlern auch die Variablen,

die in unterschiedlicher Verdampfung der Elemente und Selbstabsorption der Linien zum Ausdruck kommen, möglichst vermieden werden. Der Einfluß des erstgenannten Parameters wird nur dann ganz ausgeschaltet, wenn Linien von einem Element verglichen werden. Dabei ist natürlich auch das Ionisationspotential als Variable ausgeschaltet. Praktisch sollte doch die Verdampfung in diesem Falle einen sehr kleinen Einfluß ausüben, wenn Linien von ungefähr gleichflüchtigen Elementen verglichen werden. Die Selbstabsorption kann natürlich nicht ausgeschaltet werden, obwohl die Gehalte der Zusatzelemente gerade darum ziemlich niedrig geplant worden sind.

Schlußfolgerungen

a) Grundsubstanz

Der Unterschied in der Streuung zwischen den verschiedenen Grundsubstanzen war kleiner als erwartet. Doch hat Cäsium IP 3,8 und Cadmium IP 8,9 wesentlich größere Streuungen gegeben als die drei übrigen. Die durchschnittlich kleinsten Streuungen wurden bei Li_2SO_4- und $MgSO_4$-Grundsubstanz erzielt. Wenn für den praktischen Gebrauch zwischen Li_2SO_4 und $MgSO_4$ gewählt werden soll, ist das erstgenannte zu bevorzugen, da es weniger empfindlich gegen etwaige Alkaliverunreinigungen ist. Wird Li_2SO_4 als „zu kalt" angesehen, kann eine Mischung von $MgSO_4$ mit wenig Li_2SO_4 oder auch Na_2SO_4 angewendet werden. Die größeren Streuungen in Grundsubstanz Cs_2SO_4 können wahrscheinlich teils auf dem „zu niedrigen" Ionisationspotential des Cäsiums, was zu „kalte" Anregungsverhältnisse schafft und somit auch Selbstabsorption hervorruft, und teils auf den höheren Gehalten der Zusatzelemente, die auch die Selbstabsorption fördern, beruhen.

Bei $CdSO_4$ waren die Streuungen größer als erwartet, in gewissen Fällen von sehr unterschiedlichem Anregungspotential sogar 3—4mal größer als bei anderen Grundsubstanzen. Zweifelsohne sind hier sehr große Temperaturvariationen vorhanden, oder, wenn man nicht von Temperatur sprechen will, sehr große Variationen in der Anregung. Daß es sich nicht um Konzentrationsvariationen handelt, zeigen z. B. die Linienpaare 15 und 16. Woher diese Variationen in der Temperatur ursprünglich stammen, ist nicht ohne weiteres einzusehen. Daß sie eine Folge ungleichmäßiger Verdampfung waren, kam auch in deutlich „unruhigen" Funken zum Ausdruck. Von dem zu erwartenden Trägereffekt, daß also Cadmium durch Mitdestillation die unterschiedliche Abdampfung der verschiedenen Elemente etwa beseitigen könnte, ist wenig zu bemerken.

b) Ionisationspotential

Leider waren die Variationsmöglichkeiten hinsichtlich des Ionisationspotentials nicht so groß wie erwünscht. Es ist jedoch ganz klar, daß das

Ionisationspotential eine viel kleinere Rolle spielt als das Anregungspotential. Dieses wird am deutlichsten, wenn der geringe Unterschied der Gruppen 2a und 3a einerseits mit dem großen Unterschied von 2a und 2b andererseits verglichen wird.

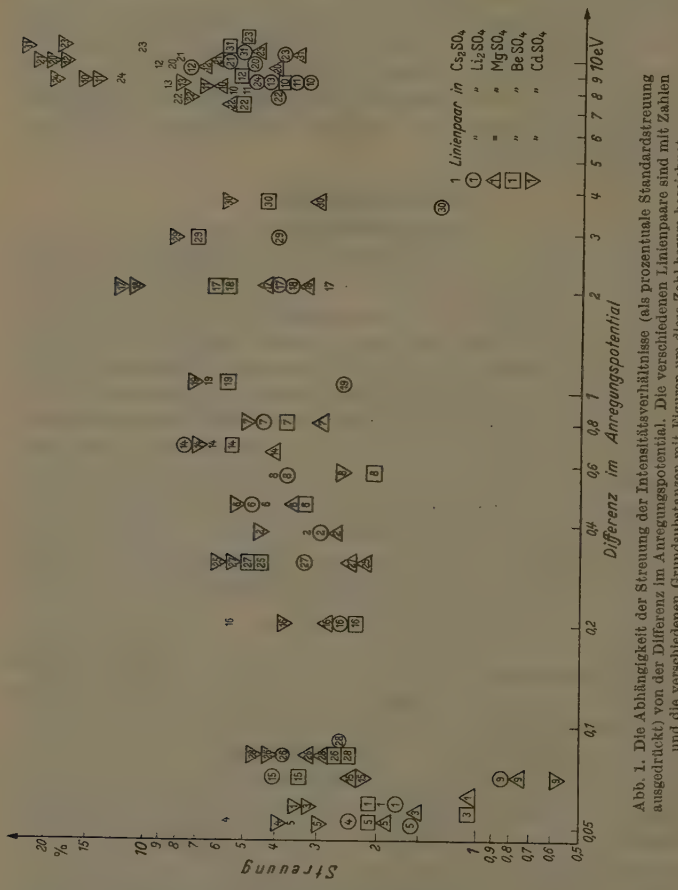


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Streuung der Intensitätsverhältnisse (als prozentuale Standardstreuung ausgedrückt) von der Differenz im Anregungspotential. Die verschiedenen Linienpaare sind mit Zahlen und die verschiedenen Grundsubstanzen mit Figuren um diese Zahl herum bezeichnet

c) Anregungspotential

Die sehr bedeutende Rolle des Anregungspotentials tritt sogar über Erwarten deutlich hervor, am besten, wenn die Gruppen 1a und 1b mit den Gruppen 2a und 2b bezüglich der Grundsubstanzen Cäsium und Cadmium verglichen werden. Daß durch gleiches Anregungspotential, gleiches Ionisierungspotential und gleiche Verdampfungseigenschaften

die äußerste Stabilität noch nicht erreicht wird, kommt im Unterschied zwischen den Paaren 5 und 9 zum Ausdruck. Beide sind Multiplettenpaare, letzteres jedoch von höherem Energieniveau, was kleinere Selbstabsorption ergibt. Bei dem Linienpaar 9 ist die Streuung in der Tat schon

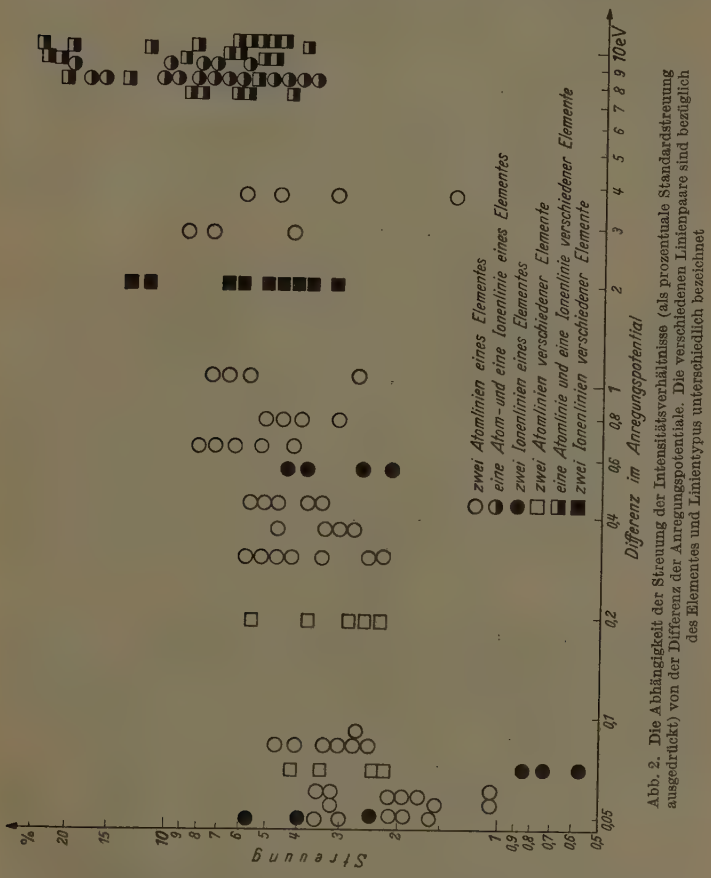


Abb. 2. Die Abhängigkeit der Streuung der Intensitätsverhältnisse (als prozentuale Standardstreuung ausgedrückt) von der Differenz der Anregungspotentiale. Die verschiedenen Linienpaare sind bezüglich des Elementes und Linientypus unterschiedlich bezeichnet

durch die Messungsstreuung begrenzt. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß der Wellenlängenunterschied keinen sehr großen Einfluß ausübt, wie die Paare 6 und 7 zeigen.

Überhaupt, wenn von sonst sehr ungünstigen Linien abgesehen wird, sind bei gleichem Anregungspotential der Linien (Δ A. P. < 1 eV.) und bei den Grundsubstanzen Li_2SO_4 und $MgSO_4$ nur selten größere Streuung

vorhanden. Wenn Linienpaare mit ungefähr gleichem Unterschied im Anregungspotential miteinander verglichen werden, ist die Reihenfolge der Streuung am deutlichsten durch Selbstabsorption bestimmt, aber auch durch Unterschied im Ionisationspotential.

Die Abb. 1 (S. 18) und 2 (S. 19) zeigen, daß eine Beziehung zwischen Streuung und Differenz im Anregungspotential nicht ohne weiteres deutlich wird. Dies ist auf relativ gute Temperaturkonstanz (außer bei Cadmium) und auf Überlagerung anderer Effekte, wie Selbstabsorption, zurückzuführen. Diese Unübersichtlichkeit ist wohl die Erklärung dafür, daß in vielen analytischen Methoden die Rolle des Anregungspotentials leicht übersehen wird. Bei näherer Betrachtung der einzelnen Resultate der vorliegenden Arbeit kommt der große Einfluß dieses Parameters deutlich zum Ausdruck.

Zusammenfassung

Das Ziel vorliegender Arbeit ist es, Aufschluß zu geben über den Einfluß des Ionisationspotentials, des Grundsubstanzelementes und der Zusatzelemente sowie auch des Anregungspotentials der Linien auf die Stabilität der Linienverhältnisse in einer gegebenen Funkenentladung. Es wurden Mischungen von mehreren Zusatzelementen in Grundsubstanzen Cs_2SO_4, Li_2SO_4, $MgSO_4$, $BeSO_4$ und $CdSO_4$ wiederholt abgefunkt und die erhaltenen Spektren bezüglich der Streuung der Linienverhältnisse ausgewertet. Der Einfluß des Anregungspotentials zeigt sich viel größer als der des Ionisationspotentials. Die kleinsten Streuungen werden in Li_2SO_4 und $MgSO_4$ festgestellt und die überaus größten in $CdSO_4$.

Literatur

[1] Cowan, R. D., u. G. H. Dieke: Rev. mod. Physics **20**, 418 (1948). — [2] Harrison, G. R.: Wavelength Tables New York 1939. — [3] Huldt, L.: Kosmos (Stockholm) **25**, 95 (1947). — [4] Moore, C. E.: NBS Circular No. 488, Sec 1 und Sec 2. — [5] Saidel, A. N., W. K. Prokojeff und S. M. Raiski: Spektraltabellen. Berlin 1955.

Dr. Ing. N. Lounamaa, Fagersta, Dalavägen 59, Schweden

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A.G., Marl (Krs. Recklinghausen)

Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat

VI. Mitteilung

Eine weitere Methode der Bleibestimmung*

Von

R. Wickbold

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

In der 3. Mitteilung dieser Reihe[1] wurde über eine direkte Titrationsmethode des Bleis mit Diäthyldithiocarbaminat (Carbat) berichtet, bei der Dithizon als Indicator diente. Ihre Anwendbarkeit ist jedoch dadurch begrenzt, daß eine größere Anzahl von Schwermetallen stört, indem sie entweder vor dem Blei mit Carbat reagieren oder mit dem Indicator farbige Komplexe bilden.

Der größte Teil dieser Störmetalle läßt sich jedoch ausschalten, wenn man die Fällung in alkalischer cyanidhaltiger Lösung vornimmt. Allerdings muß dann auch das Verfahren geändert werden, da für eine direkte Titration in dem angegebenen Medium kein geeigneter Indicator aufgefunden werden konnte. Wir übertrugen daher die in der 5. Mitteilung dieser Reihe[2] am Beispiel des Cadmiums beschriebene Arbeitsweise auf das Blei, wobei sich keinerlei Schwierigkeiten ergaben. Danach fällt man das Blei in Gegenwart von Cyanid und freiem Alkali mit überschüssigem Natriumcarbat, schüttelt den Niederschlag in Chloroform ein und trennt die organische Phase ab. Sie wird mit wäßriger Kupfersalzlösung geschüttelt, wobei sich das farblose Bleicarbat zu tief gelb bis braun gefärbtem Kupfercarbat umsetzt. Die nunmehr farbige organische Phase wird anschließend unter Schütteln mit maßhaltiger Quecksilberchloridlösung titriert. Der Endpunkt dieser Zweiphasentitration ist erreicht, wenn die Chloroformphase wieder farblos geworden, d. h. wenn das vorübergehend gebildete Kupfercarbat restlos zu farblosem Quecksilbercarbat umgesetzt ist.

Da unter den obigen Fällungsbedingungen außer dem Blei auch Wismut, Thallium und Cadmium mit Carbat Niederschläge geben, dürfen diese Metalle nicht zugegen sein, andernfalls werden sie quantitativ miterfaßt. Alle übrigen Metalle stören nicht. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die

* V. Mitteilung: diese Z. **152**, 342 (1956).

im Anhang gegebene Arbeitsvorschrift verwiesen. Einen Überblick über die Genauigkeit der Methode, auch in Gegenwart anderer Schwermetalle geben die nachstehend aufgeführten Tab. 1 und 2.

Tabelle 1. *Titrationen reiner Bleisalzlösungen*
Einwaagelösung A = 2,454 mg Pb/g; Einwaagelösung B = 18,57 mg Pb/g

Nr.	gegeben		gefunden		% Fehler
	g Einwaage	mg Pb	ml $HgCl_2$-Lösg.	mg Pb	
a) Titrationen mit 0,001 n $HgCl_2$-Lösung; 1 ml = 0,1036 mg Pb					
	Lösung A				
1	0,0840	0,206	2,01	0,208	+ 1,0
2	0,2114	0,519	4,99	0,517	— 0,4
3	0,5573	1,368	13,11	1,359	— 0,7
4	1,0334	2,536	24,45	2,534	— 0,1
5	1,7119	4,201	40,40	4,187	— 0,3
6	2,6941	6,611	63,69	6,601	— 0,2
b) Titrationen mit 0,01 n $HgCl_2$-Lösung; 1 ml = 1,036 mg Pb					
	Lösung B				
7	0,2292	4,26	4,12	4,27	+ 0,2
8	0,5700	10,59	10,20	10,57	— 0,2
9	0,9630	17,88	17,20	17,82	— 0,3
10	1,8168	33,74	32,56	33,74	± 0
11	2,4312	45,15	43,49	45,06	— 0,2
12	3,4967	64,93	62,48	64,74	— 0,3

Tabelle 2. *Bleititrationen neben anderen Carbatmetallen*
Einwaagelösung A = 2,454 mg Pb/g; Einwaagelösung B = 18,57 mg Pb/g

Nr.	gegeben		gefunden		neben je 100 mg	% Fehler
	g Einwaage	mg Pb	ml $HgCl_2$-Lösg.	mg Pb		
a) Titrationen mit 0,001 n $HgCl_2$-Lösung; 1 ml = 0,1036 mg Pb						
	Lösung A					
1	0,9857	2,419	23,25	2,410	Cu	— 0,4
2	1,0962	2,690	25,61	2,654	Ni	— 1,3
3	1,0670	2,618	25,43	2,636	Co	+ 0,7
4	1,0742	2,636	25,97	2,666	Hg	+ 1,1
5	1,0627	2,608	24,97	2,588	Mn^{II}	— 0,8
6	1,0547	2,588	23,92	2,580	Zn	— 0,3
7	1,0434	2,561	24,49	2,538	Fe^{III}	— 0,9
8	1,0491	2,574	24,59	2,549	Sb^{III}	— 1,0
b) Titrationen mit 0,01 n $HgCl_2$-Lösung; 1 ml = 1,036 mg Pb						
	Lösung B					
9	1,2239	22,73	21,88	22,67	Co	— 0,3
10	1,1758	21,84	20,98	21,74	Mn^{II}	— 0,5
11	1,2920	23,99	23,19	24,02	Cu	+ 0,1
12	1,2380	22,99	22,25	23,05	Hg	+ 0,3
13	1,2890	23,94	23,11	23,94	Ni	± 0
14	1,1808	21,93	21,12	21,88	Fe^{III}	— 0,2
15	1,0349	19.22	18.51	19,18	Zn	— 0,2
16	1,0441	19,39	18,67	19,34	Sb^{III}	— 0,3

Arbeitsvorschrift

1. Benötigte Reagentien. Es werden im wesentlichen die gleichen Reagentien angewendet wie in der 5. Mitteilung[2].

2. Ausführung der Bestimmung

Vorbemerkung: Bleimengen von 0,2—5 mg titriert man zweckmäßig mit 0,001 n, darüber bis 50 mg mit 0,01 n Maßlösung. Bei noch größeren Mengen wende man einen passenden aliquoten Teil an.

Die Untersuchungslösung soll möglichst ein Volumen unter 100 ml haben. Sie wird in einen 250 ml-Schütteltrichter gebracht und mit 25 ml 10%iger Weinsäurelösung versetzt. Man stellt sodann mit 10%iger Natronlauge soweit alkalisch, daß Phenolphthaleinpapier gerötet wird. Darauf gibt man noch weitere 5 ml Natronlauge hinzu. Weiterhin füge man 10 ml 20%ige Kaliumcyanidlösung und 10 ml etwa 0,1 n Carbatfällungslösung hinzu und schwenke gut um. Der Niederschlag ballt sich dabei zusammen. Man warte nun, insbesondere bei sehr kleinen Bleimengen, einige Zeit (etwa 5—10 min) bevor extrahiert wird.

Die Ausschüttelung erfolgt mit 3 Portionen Chloroform zu je 25 ml, dann ein letztes Mal mit 10 ml. Die abgetrennten und in einem zweiten Schütteltrichter vereinigten Extrakte werden mit 50 ml dest. Wasser und etwa 10 Tropfen 25%igem Ammoniak überschichtet und kräftig durchgeschüttelt. Die Chloroformphase wird in einen dritten Schütteltrichter abgelassen, die wäßrige Phase mit 10 ml Chloroform geschüttelt und das Chloroform mit der Extraktlösung vereinigt. Zu dieser gibt man nun etwa 50 ml dest. Wasser, 10 ml Pufferlösung p_H 5 und 5 ml 0,01 n Kupfersulfatlösung und schüttelt. Die organische Phase färbt sich dabei gelb bis braun. Man schließt, ohne die Phase noch einmal zu trennen, die Titration an. Hierzu gibt man portionsweise Quecksilberchloridmaßlösung hinzu und schüttelt jedesmal kräftig. Sobald sich die Farbe der Chloroformschicht aufhellt, fährt man mit dem Zusatz tropfenweise fort, bis die Farbe völlig verschwunden ist.

Der Titer der Maßlösungen wird nach der vorliegenden Vorschrift mit Lösungen von reinstem Blei gestellt.

Zusammenfassung

Die Fällung des Bleis in cyanidhaltiger alkalischer Lösung mit Diäthyldithiocarbaminat wird zu einer selektiven maßanalytischen Bestimmung ausgenutzt, wobei von der extraktiven Abtrennung der Fällung mit Chloroform und der Überführung des gelösten Bleicarbats in den Kupfer- bzw. Quecksilberkomplex Gebrauch gemacht wird.

Literatur

[1] Wickbold, R.: diese Z. **152**, 266 (1956). —[2] Wickbold, R.: **152**, 342 (1956).

Dr. R. Wickbold, Chemische Werke Hüls A. G., Marl (Krs. Recklinghausen)

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A. G., Marl (Krs. Recklinghausen)

Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat

VII. Mitteilung

Die Einstellung der Carbatmaßlösungen mit Silbernitrat*

Von

R. Wickbold

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

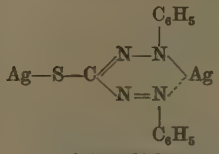
In den vorausgegangenen Mitteilungen wurden unter anderem zwei Titrationsverfahren beschrieben, bei denen das Diäthyldithiocarbaminat (Carbat) direkt als Maßlösung dient. So läßt sich das Quecksilber[1] titrieren, wobei der Endpunkt durch die Bildung des intensiv gelben Kupfercarbats indiziert wird. Bei der Titration des Bleis[2] wird das Dithizon als Indicator herangezogen. Die letztgenannte Arbeitsweise läßt sich grundsätzlich auch auf das Silber übertragen, das bekanntlich ebenfalls zu den mit Dithizon reagierenden Metallen zählt. Man erhält so eine sehr exakte Methode, deren Vorzüge insbesondere bei der Bestimmung kleiner Silbermengen bis herab zu 0,1 mg Ag zutage treten.

Wir möchten die Bedeutung des neuen Verfahrens aber vor allem darin sehen, daß man mit ihm eine bequeme Möglichkeit erhält, die nur wenig beständigen Carbatmaßlösungen schnell und zuverlässig auf ihren jeweiligen Titer zu kontrollieren.

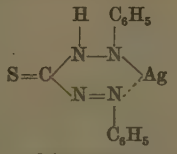
Zunächst sei kurz auf die Grundlagen der Titration eingegangen. Im p_H-Bereich 5—6 ist die Bildung des Silbercarbats gegenüber dem Silberdithizonat so sehr bevorzugt, daß das Carbat dem Silberdithizonat das Metall zu entziehen vermag. Der Übergang Silberdithizonat → freies Dithizon ist durch einen Farbwechsel von Gelb nach Grün gekennzeichnet, der besonders deutlich wird, wenn man der wäßrigen Lösung Chloroform zusetzt, in dem Silberdithizonat und freies Dithizon mit den angegebenen Farben gut löslich sind. Damit ist die Funktion des Dithizons als Indicator bei der Titration von Silbersalzlösung mit wäßriger Carbatlösung und die Form der Anwendung, nämlich in Chloroform gelöst, gegeben. Man titriert demnach eine auf p_H 5—6 gestellte Silberlösung nach Zugabe von einigen Millilitern einer sehr verdünnten Lösung von Dithizon in Chloroform unter kräftigem Umschwenken mit wäßriger Carbatmaßlösung.

* VI. Mitteilung: diese Z. **153**, 21 (1956).

Dabei beobachtet man zunächst eine intensiv rote Färbung der Chloroformphase, die sich beim Umschwenken dem ganzen Kolbeninhalt mitteilt. Mit fortschreitender Titration wandelt sich die rote Farbe allmählich in ein reines Gelb, das schließlich im Äquivalenzpunkt scharf in Grün umschlägt. Die Deutung dieses Farbwechsels ist einfach: In der Ausgangslösung liegt das Silber gegenüber dem Dithizon im großen Überschuß vor, so daß sich zunächst die metallreichere Enolform des Silberdithizonates bildet, die eine rote Farbe besitzt. Mit fortschreitender Verarmung der Lösung an Silber-Ionen durch die Carbatfällung bildet sich die Ketoform des Silberdithizonats, die gelb gefärbt ist.



Silberdithizonat,
Enolform = rot



Silberdithizonat,
Ketoform = gelb

In der Nähe des Äquivalenzpunktes ist die Lösung rein gelb, es liegt nur die Ketoform des Dithizons vor. Dieser wird im Äquivalenzpunkt das Silber ganz entzogen, so daß die grüne Farbe des freien Dithizons auftritt. Der Umschlag von Gelb auf rein Grün ist bei richtiger Dosierung des Dithizons äußerst scharf zu erkennen. In der Nähe des Äquivalenzpunktes darf nicht zu schnell titriert werden, da sich die Reaktion zwischen zwei flüssigen Phasen vollziehen muß.

Für die Anwendung dieser Titration auf die Titerstellung der Carbatmaßlösung war maßgebend, daß in einem analytischen Laboratorium eingestellte 0,1 n Silbernitratlösung wohl stets vorhanden ist. Da wir vorwiegend 0,01—0,001 n Carbatlösung zu kontrollieren haben, wählten wir das gravimetrische Abmessen der Silbernitratlösung. Man gewinnt damit den Vorteil, daß man ohne Zwischenverdünnungen arbeiten kann, wodurch eine wesentliche Fehlerquelle entfällt. Man wägt die 0,1 n Silbernitratlösung mittels Wägepipette ab. Die vorgelegten Milliliter 0,1 n Lösung erhält man, indem man die Einwaage durch die Dichte teilt. Die Dichte d 20/4 wurde von uns mit 1,0099 festgestellt. Ein Gramm einer exakt 0,1 n $AgNO_3$-Lösung enthält demnach 0,09905 Milliäquivalente Silber. Dieser Wert ist bei Silbernitratlösungen, die nicht exakt 0,1 n sind, mit deren Faktor zu multiplizieren.

Die Eignung der beschriebenen Silbertitration zur Einstellung von Carbatmaßlösungen geht aus den Angaben der Tab. 1 (S. 26) hervor. Die genaue Arbeitsvorschrift findet sich im Anhang.

Tabelle 1. *Die Einstellung von Carbatmaßlösungen mit vorgelegter Silbernitratlösung*
Einwaagelösung: 0,1 n $AgNO_3$ mit Faktor 1,003; 1 g enthält 0,09931 mval

Nr.	Einwaage g	ml Carbatlösung titriert	Faktor	Mittel	% Abweichung vom Mittel
a) Einstellung einer etwa 0,001 n Carbatlösung					
1	0,1350	17,05	0,7863		— 0,08
2	0,2709	34,13	0,7883	0,7869	+ 0,18
3	0,4492	56,75	0,7861		— 0,10
b) Einstellung einer etwa 0,01 n Carbatlösung					
4	0,4502	5,51	0,8114		+ 0,05
5	1,1869	14,51	0,8122		+ 0,15
6	2,3834	29,22	0,8101	0,8110	— 0,11
7	3,6214	44,39	0,8102		— 0,10
c) Einstellung einer etwa 0,1 n Carbatlösung					
8	5,0829	5,90	0,8556		+ 0,09
9	12,5841	14,63	0,8542	0,8547	— 0,06
10	20,6310	23,98	0,8544		— 0,04

Arbeitsvorschrift

1. Benötigte Reagentien.

a) Silbernitratlösung, 0,1 n.

b) Pufferlösung p_H *5.* 136 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ und 26 g Eisessig p.a. in dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

c) Indicatorlösung. 5 mg Dithizon in einem Liter Chloroform p.a. gelöst.

d) Chloroform p.a.

2. Ausführung der Bestimmung.

Vorbemerkung:

Einzustellende Carbatlösung	Geeignete Einwaagen an 0,1 n $AgNO_3$
0,001 n	0,2— 0,4 g
0,01 n	2 — 4 g
0,1 n	20 —40 g

Die Silbernitratlösung wird mittels Wägepipette eingewogen. Man gibt die Einwaage in einen 500 ml-Weithalskolben. Die Form und Größe des Kolbens wird durch das notwendige kräftige Umschwenken beim Titrieren bestimmt. Man fügt zur Einwaage 10 ml Pufferlösung und ergänzt das Gesamtvolumen mit dest. Wasser auf etwa 100 ml. Darauf fügt man 5 ml Indicatorlösung — bei Einstellung einer 0,001 n Carbatlösung nur 2 ml — und 10 ml Chloroform zu.

Die Titration mit der einzustellenden Carbatlösung wird unter kräftigem Umschwenken durchgeführt. Die Farbe der Chloroformphase teilt sich dabei der gesamten Lösung mit. Man beobachtet mit dem Fortschreiten der Titration eine leuchtend rote Farbe, die mehr und mehr in Gelb übergeht. Im Äquivalenzpunkt schlägt die Farbe scharf von Gelb nach Grün um. Es wird auf reines Grün titriert. Bei Verwendung von 0,1 n Carbatlösungen beobachtet man beim letzten Milliliter vor dem Äquivalenzpunkt ein noch ungeklärtes Gelieren des gesamten Kolbeninhaltes, das im Äquivalenzpunkt wieder verschwindet. Bei den dünneren Maßlösungen wird diese Erscheinung nicht beobachtet.

3. Berechnung.

Als Grundlage der Berechnung dient, daß 1 g einer exakt 0,1 n $AgNO_3$-Lösung 0,09905 Milliäquivalente (mval) Ag enthält. Hat die Silbernitratlösung einen von 1 abweichenden Faktor, so ist mit diesem zu multiplizieren. Die Anzahl der Milliäquivalente einer Einwaage berechnet man demnach wie folgt:

Gramm Einwaage × 0,09905 × Faktor der $AgNO_3$-Lösung. Diesen Ausdruck teilt man durch die Zahl der hierauf titrierten Milliliter und multipliziert mit 1000 für 0,001 n, mit 100 für 0,01 n bzw. mit 10 für 0,1 n Carbatlösung. Damit wird der Faktor für die betreffende Carbatlösung erhalten:

$$F = \frac{\text{g Einwaage} \times 0{,}09905 \times \text{Faktor der } AgNO_3\text{-Lösung} \times a}{\text{ml Verbrauch}}$$

wobei $a = 1000$ für 0,001 n
$= 100$ für 0,01 n
$= 10$ für 0,1 n Lösungen ist.

Zusammenfassung

Die direkte Titration des Silbers mit Diäthyldithiocarbaminat, die analog der schon früher mitgeteilten Bleibestimmung verläuft, wird zur Kontrolle der nicht titerbeständigen Carbatmaßlösungen herangezogen. Auf die exakte Bestimmung kleiner Silbermengen, die die Carbattitration ermöglicht, wird hingewiesen.

Literatur

[1] Wickbold, R.: diese Z. **152**, 262 (1956). — [2] Wickbold, R.: diese Z. **152**, 266 (1956).

Dr. R. Wickbold, Chemische Werke Hüls A. G., Marl (Krs. Recklinghausen)

Aus dem Laboratorium der Chlorat-Chemie, GmbH., Innsbruck

Die titanometrische Bestimmung von Chlorat

Von

Robert Weiner

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

Die analytische Bestimmung des Chlorats geschieht im allgemeinen durch Reduktion zu Chlorid, wobei entweder der Verbrauch an Reduktionsmittel oder aber das entstehende Chlor-Ion bestimmt wird. Dies ist nur dann möglich, wenn nicht von vornherein Chlor-Ionen in der zu bestimmenden Substanz enthalten und auch keine anderen reduzierbaren Chlorverbindungen vorhanden sind. Meist erfolgt die Bestimmung des Chlorats durch Ermittlung des Verbrauches an Reduktionsmittel. Als solche kommen hierbei in Frage: Cl^-, Br^-, J^-, Sn^{2+}, Fe^{2+}, Ti^{3+}, NO_2^-, nascierender Wasserstoff, Hydroxylamin, Hydrazin, organische Substanzen. Im Falle der Reduktion mit Halogen-Ionen werden diese zu freiem Halogen

oxydiert und dieses wird seinerseits bestimmt. Bei Reduktion mit nascierendem Wasserstoff, Hydroxylamin, Hydrazin, Nitrit, organischer Substanz ist die Bestimmung des Reduktionsmittelverbrauches nicht gut möglich und es erfolgt daher nur die Bestimmung des aus dem Chlorat gebildeten Chlor-Ions. Fast alle genannten Reaktionen verlaufen nur in der Wärme (bei Siedehitze) quantitativ.

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt quantitative Reduktion nur mit Ti^{3+}, das anscheinend zuerst von Knecht[3] empfohlen wurde. Einige Varianten des Verfahrens stammen von Kikuchi[2] und Someya[4]. Sämtliche Bestimmungen mit Ti^{3+} werden in der Weise durchgeführt, daß die Chloratlösung mit im Überschuß vorhandener Menge von Reduktionsmittel zur Reaktion gebracht und der Überschuß nach beendeter Reaktion zurücktitriert wurd.Die von Hendrixson[1] empfohlene unmittelbare Titration mit $Ti_2(SO_4)_3$-Lösung unter potentiometrischer Bestimmung des Endpunktes dürfte nicht empfehlenswert sein, weil bei mangelndem Überschuß an Reduktionsmittel die Reduktion nicht genügend rasch quantitativ verläuft.

Die technische Verwendung des Chlorats beruht nahezu ausschließlich auf seiner Wirkung als Oxydationsmittel und es wird daher bei seiner Anwendung stets zu Chlorid reduziert. Der Verlauf der jeweils gewünschten technischen Reaktion kann daher durch laufende Bestimmung des Chlorats verfolgt werden. Eine besonders wichtige Verwendung hat Chlorat gerade im letzten Jahrzehnt als Ausgangsstoff für die Herstellung von ClO_2 und Chlorit gefunden, die wiederum sehr große Bedeutung als besonders faserschonende Bleichmittel in der Textilindustrie erhalten haben. Bei der Herstellung des Chlorits erfolgt durch geeignete Reduktionsmittel und entsprechende Reaktionsführung nur eine teilweise Reduktion des Chlorats, meist zu gasförmigem ClO_2, das aus der Reaktionslösung ausgetrieben wird. Auch hier geschieht die Kontrolle des Reaktionsverlaufes durch analytische Bestimmung des Chloratgehaltes der Reaktionsmischung. Dieser technische Vorgang verläuft mit mäßiger Geschwindigkeit und das Reaktionsgut enthält neben überschüssigem Reduktionsmittel stets sowohl Chlorat, als auch Chlorid, das durch immer nebenher verlaufende totale Reduktion entsteht. Wegen des Gehaltes an Chlorid sind die auf seiner Erfassung beruhenden Chloratbestimmungsmethoden unbrauchbar. Andererseits scheiden aber wegen des Gehaltes an Reduktionsmitteln auch alle jene Methoden aus, die eine Erwärmung der zu analysierenden Lösung verlangen, weil in der Wärme die Reduktionsmittel mit dem Chlorat in unkontrollierbarem Umfang reagieren und dadurch die Analyse illusorisch machen würden.

Demnach kommt als brauchbares Reduktionsmittel in solchem Falle nur Ti^{3+} in Betracht, das Chlorat bereits in der Kälte innerhalb kurzer Zeit quantitativ reduziert. Wie oben angegeben ist, verwendet man zur Analyse

einen Überschuß von Ti^{3+}, meist $TiCl_3$ in salzsaurer Lösung, und titriert nach einigen Minuten das nicht verbrauchte Reduktionsmittel zurück. Wegen der Luftempfindlichkeit des dreiwertigen Titans muß die gesamte Reaktion unter Luftausschluß in CO_2-Atmosphäre durchgeführt werden. Wir stellten nun in vielen Fällen das Auftreten des charakteristischen ClO_2-Geruchs während der Chloratreduktion fest. Die Reduktion erfolgt offenbar nicht genügend rasch zu Cl^-, das intermediär gebildete ClO_2, das in wäßriger Flüssigkeit kaum löslich ist, entweicht als flüchtiges Gas, was noch durch die gleichzeitig notwendige Spülung mit CO_2 besonders unterstützt wird. Die durch die Flüchtigkeit des Chlordioxyds verursachten Verluste können nach eigenen Feststellungen einige Prozente betragen. Die Verluste lassen sich vermindern, wenn man die zu analysierende Chloratlösung nicht allmählich mit $TiCl_3$-Lösung bis zum Überschuß versetzt, sondern umgekehrt in überschüssige $TiCl_3$-Lösung einfließen läßt. Diese Arbeitsweise setzt aber die ungefähre Kenntnis des Chloratgehaltes voraus, um eine passende $TiCl_3$-Menge vorlegen zu können. Wir empfehlen deshalb die folgende Modifikation der titanometrischen Chloratbestimmung, bei der Verluste von intermediär gebildetem ClO_2 nicht auftreten. Anwesende organische Substanzen sind ebenfalls ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate.

Die zu untersuchende von Haus aus saure oder andernfalls mit Salzsäure angesäuerte Chloratlösung befindet sich in einem nicht zu kleinen Erlenmeyer-Kolben (300—500 ml), aus dem zunächst die Luft durch CO_2 verdrängt wird. Als zweckmäßig erwies sich, wenn kein besonders hoher Kolben zur Verfügung stand, auf den mit Schliffhals versehenen Erlenmeyerkolben einen etwa 5—10 cm langen, mit Schliff versehenen, beiderseits offenen Glasrohrstutzen in der Weite des Halses aufsetzen. Dadurch wird die Höhe der über der Lösung lagernden CO_2-Schicht wesentlich vergrößert und die Gefahr der Einwirkung von Luft während des Abstellens der CO_2-Zufuhr vermieden. Auch ist dadurch die Gefahr von ClO_2-Verlusten gänzlich beseitigt. Nach Verdrängung der Luft wird die CO_2-Zufuhr abgestellt, sofort $TiCl_3$ in raschem Strom zufließen lassen, bis ein leichter Überschuß an der Farbe erkenntlich ist, der Kolben rasch verschlossen und unter gelegentlichem Umschütteln 3 min stehen gelassen. Das entstehende ClO_2 hat hierbei keine Gelegenheit zu entweichen und wird in dem verschlossenen Kolben restlos durch den vorhandenen Überschuß von $TiCl_3$ absorbiert und zu Cl^- reduziert. Dann wird der Verschluß entfernt, wiederum CO_2 eingeleitet und der Überschuß an $TiCl_3$, der in diesem Falle wesentlich kleiner gehalten werden kann als sonst üblich, zurücktitriert. Im vorliegenden Falle geschah die Rücktitration mit eingestellter Lösung von Eisen(III)-ammoniumsulfat unter Zusatz von einigen Tropfen Rhodanidlösung als Indicator. Der durch Rotfärbung gekennzeichnete Endpunkt der Reaktion ist sehr deutlich.

Literatur

[1] Hendrixson, W. S.: J. Amer. chem. Soc. **45**, 2013 (1923); vgl. diese Z. **65**, 142 (1924/25). — [2] Kikuchi, S.: J. chem. Soc. Japan **43**, 173 (1922); vgl. diese Z. **66**, 281 (1925). — [3] Knecht, E.: J. Soc. chem. Ind. **27**, 434 (1908); vgl. diese Z. **52**, 687 (1913). — [4] Someya, K.: Z. anorg. allg. Chem. **152**, 368 (1926); vgl. diese Z. **71**, 75 (1927).

Prof. Dr. R. Weiner, Innsbruck, Freisingstraße 3

Philips Research Laboratories, N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken,
Eindhoven-Netherlands

The photometric Determination of Copper by Extraction as the Diethyldithiocarbamate. Interferences and their Elimination

By
A. Claassen and L. Bastings

(Eingegangen am 11. Mai 1956)

The photometric determination of copper by extraction as the diethyldithiocarbamate (DDTC)-complex has already been investigated by numerous authors. In its original form[12]—extraction from ammoniacal citrate solution—this method is subject to many interferences, e. g. nickel, cobalt, bismuth, iron, manganese. Two methods have recently been put forward with the object of obviating part or all of the above mentioned interferences. In the first method, proposed by Šedivec and Vašák[13], interfering elements are masked with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). This procedure has already been applied by several authors[3, 4, 5, 6, 7, 8].

In the second method, proposed by the same investigators[14], the extraction is performed with a chloroform solution of the lead-DDTC-complex. According to the authors large quantities of nickel, cobalt, cadmium, zinc, iron and thallium do not interfere.

A systematic study of interferences in both these methods has however not been made and there still exists a great deal of uncertainty in regard to the behaviour of a number of elements in both procedures.

After very thorough and complete investigations Bode[2] recently published a wealth of material regarding the reaction of DDTC with a very large number of elements. However the information he gave is not sufficient to clear all questions on interference in the carbamate method for copper. The present study was carried out with the object of completing our knowledge on this point.

Special reagents

Ammonium citrate solution. Mix 210 ml of concentrated ammonia with 150 ml of water and add in small portions 200 g of citric acid while stirring and cooling. Add more ammonia until the solution is weakly ammoniacal. Remove copper by adding sodium diethyldithiocarbamate (Na-DDTC) and extracting with chloroform or carbon tetrachloride. Boil out the organic solvent, filter if necessary and dilute to 500 ml.

EDTA solution. Dissolve 10 g of the disodium salt ($Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2\,H_2O$) in water and dilute to 100 ml.

Na-DDTC solution. Dissolve 100 mg of sodiumdiethyldithiocarbamate AR ($NaC_5H_{10}NS_2 \cdot 3\,H_2O$) in 100 ml of water. Make fresh every two or three days and store in an amber bottle.

Pb-DDTC solution. Dissolve 0.20 g of lead acetate [$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3\,H_2O$] in water, add 1 g of sodium-potassium tartrate, make just alkaline with sodium hydroxide, add 10 ml 10% potassium cyanide and 0.25 g Na-DDTC. Shake with 500 ml of chloroform. Add a knife point of Na-DDTC and mix; if a precipitate appears in the aqueous phase, shake again. Continue with the addition of Na-DDTC and shaking until the aqueous layer remains clear, indicating that all lead has been transformed into the lead-complex. Extract with a fresh portion of chloroform and shake the combined chloroform extracts at least twice with water to remove every trace of cyanide. Filter the chloroform solution through a dry filter and dilute with chloroform to 2 liters. Store in a blackened bottle. 1 ml of this solution is equivalent to about 17 μg of copper. This solution decreases in strength by about 10% in the course of 3 to 4 weeks, when stored in darkness; in diffuse light it decomposes much more quickly.

Lead solution. Dissolve 3.7 g of lead acetate and 5 g of citric acid in 150—200 ml of water, neutralize with ammonia and adjust the p_H between 5.0 and 6.0. Add 10 ml Na-DDTC solution and extract with 25 ml of chloroform by shaking for 2 min Discard the chloroform and check by adding 5 ml of reagent and shaking with chloroform that all copper has been removed. Boil to remove chloroform, cool and add ammonia to a p_H of about 8.5. Dilute to 500 ml. This solution contains 4 mg of lead per ml.

Chloroform. AR quality or recovered according to the method of Biddle[1, 12] as used in dithizone techniques.

Analytical procedures

The two methods proposed by Šedivec and Vašák were tested in the forms designated "Procedure I" and "Procedure II" respectively.

Procedure I. Add to the sample solution 5 ml ammonium citrate solution, 10 ml EDTA solution and two drops of 0.1% cresol red. Add concentrated ammonia until the indicator just shows its full alkaline colour (p_H about 8.5). If the solution is strongly coloured, adjust the p_H to about 8.5 with the help of indicator paper. Dilute to about 50 ml, cool and tranfer to a 150 ml separating funnel. The volume should be 60—75 ml. Add 5 ml 0.1% Na-DDTC solution, mix and extract by shaking vigorously for 1 to 2 min with 10 ml of chloroform. Draw off the chloroform into a dry 25 ml volumetric flask and reextract twice with 5 ml of chloroform. Dilute the combined chloroform extracts to 25 ml with chloroform and mix. Filter the chloroform solution through a small dry filter into a dry absorption cell, discarding the first few ml. of the filtrate. Measure the transmission or optical density at 436 mμ. The effect of the omission of EDTA in this procedure was also investigated.

Procedure II. Add to the sample solution 5 ml ammonium citrate solution and two drops of 0.1% cresol red. Add ammonia until the indicator shows its alkaline colour, dilute to about 50 ml, cool and transfer to a 150 ml separating funnel. The volume should be 60—75 ml. Add 18—20 ml of Pb-DDTC solution and shake vigorously for 1 to 2 min. Draw off the chloroform solution into a dry 25 ml volumetric flask and wash the aqueous layer by shaking twice with 2 ml of chloroform. Dilute the combined extracts to 25 ml with chloroform. Filter and measure this solution as in procedure I.

Photometric measurements were made with a Unicam SP 500 spectrophotometer.

In testing these procedures the sample solution contained a known quantity of the element under test and a known quantity of copper. A possible copper content of the element under test was taken into account by performing blanks.

Experimental results

Stability of the Copper Complex. Carbon tetrachloride is generally used for the extraction of the copper complex. Many investigators using this solvent complain about the instability of the colour in strong daylight[9, 10, 11]. In our experience the extraction with carbon tetrachloride has to be carried out in artificial light or subdued daylight (maximum intensity 150 Lux), otherwise fading occurs. We found that a solution stable in daylight can be obtained by shaking the extract with a sodium acetate-acetic acid buffer of p_H 5—5.5, containing a small amount of Na-DDTC.

Faded solutions regained their original colour after being shaken with this solution. In further experiments it was found that extraction with chloroform resulted in an extract that is much more stable in daylight. In bright daylight (intensity 1000 Lux) this solution is stable for at least about 30 min, in diffuse daylight for several hours.

Influence of p_H. According to Bode[2] extraction of copper is complete in the p_H range 4—11. In the literature it is mentioned that extraction of copper is appreciable slower in the presence of EDTA than in its absence and that a large excess of reagent is necessary. We found that extraction is very slow indeed in the presence of a large amount of EDTA if the p_H is above 9. In the p_H range 8.0—8.8 no delay takes place. This can be illustrated by the following example: 40 μg of copper with 4 g of Na-EDTA and 5 ml of 0.1% Na-DDTC showed complete recovery at p_H 8.5 after being shaken once with 10 ml of chloroform; the same solution however at a p_H of 9.4 showed incomplete recovery even after 5 extractions with 5 ml of chloroform each. As it can be difficult with unknown samples to decide what amount of EDTA to use, one is inclined to add a heavy excess. It is therefore preferable to extract at not too high a p_H. In procedure I a p_H of about 8.5 is obtained by using cresol red as indicator.

Non-interfering Elements in Procedure I. Of the following elements 100 mg do not interfere in procedure I: alkali metals, Al, As^{III} and As^{V}, B (as borate), Ba, Be, Ca, Cd, Ce^{III}, Cr^{III}, Ga, Ge, In, La, Mg. Mo^{VI}, Pb, Sb^{V}, Sc, Se^{IV} and Se^{VI}, Sn^{IV}, Sr, Te^{VI}, Th, Ti, U^{V}, V^{V}, W^{VI}, Y, Zn and Zr.

This applies also when the addition of EDTA is omitted. In some cases (Pb, Cd, Zn) a precipitate is obtained in the aqueous phase in the absence of EDTA, but this does not interfere with the determination of copper. The addition of EDTA is only required to mask the interference by Fe^{III}, Mn^{II}, Ni and Co. In the absence of EDTA the following amounts of these elements do not interfere: Fe^{III} and Mn^{II} 1—5 mg; Ni or Co 10 μg. With

1 g of Na-EDTA present. 100 mg of these elements do not interfere. Generally the amount of Na-EDTA should be at least about 10 times the sum of iron, manganese, cobalt and nickel. Many of the above-mentioned elements do not interfere in much larger amounts if the quantity of citrate or EDTA is increased accordingly.

Although BODE[2] states that borate interferes, we found no interference even in the presence of 2 g of borax.

In the absence of EDTA, quantities of lead above 100 mg make the extraction of copper slightly incomplete when using 5 ml of reagent. Experiments showed that for every 100 mg or less of lead present 5 ml of reagent are necessary. If the extraction is carried out at a p_H of 5 to 6, extraction is complete with small amounts of reagent, even in the presence of several grams of lead.

Interfering elements in procedure I

Mercury. According to BODE[2], Hg^{II} is extracted quantitatively at p_H 4—11. It was found that the mercury complex is stronger than the copper complex, so that mercury reacts with the reagent in preference to copper. Therefore, no copper is extracted unless sufficient reagent has been added to react with mercury and to leave an excess for copper. The amount of reagent necessary can easily be judged because the appearance of a precipitate of $Hg(DDTC)_2$ in the water phase can be used as indicator for the titration of mercury with a concentrated solution of Na-DDTC. As the mercury complex shows no absorption at 436 mμ, it is possible to determine copper in the presence of large amounts of mercury. Using sufficient reagent (theoretically 2.25 mg of Na-DDTC for every mg of mercury) we found that even 100 mg of mercury did not interfere.

Using 5 ml of reagent as in procedure I, not more than 1.5—2 mg Hg may be present.

The presence or absence of EDTA has no effect on the behaviour of mercury.

Silver. This behaves like mercury in combining with the reagent in preference to copper. Extraction is complete at p_H 4—11 (BODE[2]). Silver gives a brown, flocculent precipitate in the water phase, dissolving in the chloroform on shaking. Silver binds more than the equivalent amount of reagent, viz 3 to 4 ml for every mg. of silver (theoretically 2 ml). As the silver complex absorbs slightly at 436 mμ, every mg of silver gives an increase in extinction equivalent to 1 μg of copper. EDTA has no effect on the behaviour of silver. Interference by silver can easily be avoided by first precipitating it as silver chloride; adsorption of copper by the precipitate is negligible even with 250 mg of silver.

Gold. According to Bode, gold is extracted incompletely and the extract shows appreciable absorption at 436 mμ. In our experiments, 1 mg of gold gave an increase in extinction equivalent to about 50 μg of copper. EDTA has no effect on the behaviour of gold.

Platinum. According to Bode, Pt^{IV} is extracted incompletely. We found that copper is extracted quantitatively in the precense of large amounts of platinum. Quantities of platinum varying from 1 to 25 mg gave the following positive errors: 1 mg (+ 0.8 μg); 5 mg (+ 1.5 μg); 25 mg (+ 1.5—2.5 μg). The interference by platinum is therefore only slight. The presence or absence of EDTA makes no difference.

Osmium. According to Bode, Os^{IV} is extracted slowly and incompletely. Interference by Os^{IV} as well as by Os^{VIII} proved to be very strong; 1 mg of Os giving an increase in extinction equivalent to 25—30 μg of copper. The presence or absence of EDTA made no difference.

Palladium. According to Bode, Pd^{II} is extracted completely at p_H 4—11, also in the presence of EDTA. The absorption from 1 mg of palladium was equivalent to 11 μg of copper. As copper is extracted first, the contaminating amount of palladium can always be kept small by limiting the amount of reagent. A separation of copper and palladium is possible by shaking the chloroform extract with 25 ml of concentrated hydrochloric acid; copper passes into the aqueous phase whereas the palladium complex remains quantitatively in the chloroform.

Antimony. According to Bode, Sb^{III} is extracted quantitatively at p_H 4—9.5, also in the presence of EDTA. We found that, in the absence of EDTA, copper is extracted first. With a constant quantity of reagent (5 ml) 2 to 100 mg of Sb^{III} gave a positive error of 1.5 to 3 μg of copper. If more reagent is taken, more of the antimony complex is extracted and the positive errors become larger. A copper extract contaminated by antimony can be purified by shaking with a dilute lead solution (2 ml of lead solution 4 mg/ml diluted with 10—25 ml of water), antimony passing into the aqueous layer. The chloroform solution thus purified has an extinction corresponding to the amount of copper present.

In the presence of EDTA, however, extraction proceeds very slowly, copper and antimony being extracted simultaneously but incompletely. By repeating the addition of reagent and the extraction several times, more copper is extracted, but it is difficult to obtain complete recovery of copper. As an example we can quote an experiment in which 2 mg of antimony and 35 μg of copper with 1 g Na-DDTC were present.

In 4 successive extractions the extraction of copper was quantitative. In a similar experiment, however, with 100 mg of antimony present, 4 successive extractions only showed an extinction equivalent to 30 μg

of copper; further extractions showed a weak colour but they were not measured. In the presence of EDTA, therefore, interference by Sb^{III} is serious.

In contrast to Sb^{III}, however, it was found that Sb^{V} does not interfere, either in the presence or absence of EDTA. The maximum quantity of Sb^{V} tested was 100 mg. As trivalent antimony can be easily oxidized to the pentavalent form, interference by antimony can be avoided.

Tellurium. According to Bode, Te^{IV} is extracted completely at p_H 4—8.8 (with or without EDTA). The tellurium complex has an absorption peak at 428 mμ and interferes strongly, 100 μg of Te^{IV} being equivalent to 10 μg of copper. It appeared that copper is extracted quantitatively first before the extraction of tellurium commences, even in the presence of 100 mg of this element and using 5 ml of reagent. In the presence of Te^{IV} the copper extract is therefore always contaminated with tellurium

A separation can be effected by shaking with 1 n sodium hydroxide*, although this necessitates repeated and prolonged shaking to eliminate the interference from 0.5 mg of tellurium. We found that a very simple and quick separation is obtained by shaking once for 1 min with a dilute lead solution (2 ml of lead solution 4 mg/ml diluted with 10 ml water). In this way traces of copper could be determined in the presence of 100 mg of Te^{IV}.

However, the simplest way to prevent interference by Te^{IV} is by oxidizing it to the hexavalent state, as Te^{VI} does not react with DDTC. This can be done by passing a current of chlorine through a hydrochloric acid solution; the excess chlorine is removed by a current of air.

Thallium. According to Bode, Tl^{I} is extracted completely from EDTA-free solutions of p_H 5—11; from solutions containing EDTA no extraction takes place above p_H 8. As the thallium(I)-complex shows only very slight absorption at 436 mμ it could be excepted that interference by Tl^{I} would be negligible. We found no interference from 100 mg of Tl^{I} in solutions containing EDTA. In the absence of EDTA, however, the extraction of copper was not quite complete in the presence of large quantities of thallium when using 5 ml of reagent. Using 10 ml of reagent, even 100 mg of Tl^{I} did not interfere in the absence of EDTA.

Thallium(III) is extracted completely at p_H 5—11, also in the presence of EDTA. The Tl^{III}-complex absorbs appreciably at 436 mμ (1 mg of Tl equivalent to 20 μg of copper). It appeared that the Tl^{III}-complex is stronger than the copper complex, as copper is only extracted after all of the Tl^{III} has been extracted. Trivalent thallium therefore causes serious

* Private communication from Prof. Reith, Utrecht.

interference in the determination of copper. It was not possible to effect a separation, the thallium complex not being decomposed by shaking with 6 n sodium hydroxide, 6 n hydrochloric acid or with lead solution.

Interference can be prevented by reducing the thallium by addition of a small amount of saturated sulphurous acid solution to the ammoniacal citrate solution; 2 ml are adequate for 100 mg of Tl^{III}. This reduction also takes place in the presence of large quantities of ferric iron. It should be remarked that under these conditions Te^{VI} or Sb^{V} are not reduced by sulphurous acid.

Bismuth. According to Bode, bismuth is quantitatively extracted at p_H 4—11, also in the presence of EDTA. The bismuth complex absorbs strongly at 436 mμ, 1 mg of bismuth being equivalent to 50 μg of copper.

In EDTA-free solutions, copper is extracted before bismuth and the first extract always contains all the copper, even if 100 mg of bismuth is present.

In solutions containing EDTA however, bismuth and copper are extracted simultaneously and the extraction of copper is not complete unless all or practically all of the bismuth has been extracted. With 5 ml of reagent as in procedure I, not more than 1 mg of bismuth may be present.

The chloroform solution therefore always contains a mixture of the copper and bismuth complexes.

Drabkin[5] has recommended that the interference by bismuth be avoided by measuring two samples, one with cyanide, the other without, thus finding copper by difference. With small amounts of copper this method is rather inaccurate.

According to Jenkins[8], a separation of the two complexes can be effected by shaking the chloroform solution with 1 n sodium hydroxide, copper remaining quantitatively in the chloroform. We were able to confirm this, but the reaction takes place very slowly and it was found necessary to shake at least twice vigorously for 2 min with 15 ml portions of 1 n sodium hydroxide to eliminate the bismuth completely.

A much quicker separation can be obtained by shaking the chloroform extract for ½ min with 25 ml of 5—6 n hydrochloric acid, which decomposes the bismuth complex. The copper complex in chloroform is unaffected by shaking for 3 min with 6 n hydrochloric acid; 7 n acid however gives appreciable fading of the copper colour. The concentration of acid which completely destroys the bismuth complex is dependent on the quantity of bismuth. Thus small quantities of bismuth ($<$ 1 mg) are destroyed by shaking with 4 n acid; 3.5 mg of bismuth as the DDTC complex (corresponding to about 10 ml of reagent solution) is not entirely decomposed by 5 n acid, but the colour is completely discharged

by 6 n acid. This method therefore fails if more than about 3 mg of bismuth have been extracted. In accordance with POHL[10] it was found that lead prevents the extraction of bismuth in the absence of EDTA. This, however, applies only if the quantity of lead is at least 20 times the quantity of bismuth.

Obviously, the strength of the metal complexes increases in the order bismuth, lead, copper, so that lead displaces bismuth. This gave another possibility of separating bismuth and copper, viz. by shaking their DDTC-complexes in chloroform with a lead solution. It was found that this method is only effective if the amount of lead is at least 100 times the amount of bismuth in the chloroform phase; using 25 ml of lead solution (4 mg of lead/ml) and shaking for 2 min the maximum permissible amount of bismuth is 1 mg.

As EDTA complexes lead very strongly, the masking of bismuth by lead does not occur in solutions containing excess EDTA.

Interference and non-interference in procedure II

As this method is based on the reaction $Cu^{++} + Pb(DDTC)_2 \rightarrow Cu(DDTC)_2 + Pb^{++}$ it was to be expected that only those elements interfere whose DDTC-complexes are stronger than that of copper. This method is much more selective than method I, the only elements interfering being silver, mercury, bismuth, thallium(III) and —under special conditions—lead. Of the elements interfering in method I, no interference was caused by 25 mg of Au, Pd, Pt, Os^{IV} or Os^{VIII}; 100 mg of Te^{IV} or Te^{VI}, Tl^{I}, Sb^{III} or Sb^{V}; 1 g of Co, Ni, Fe^{III} or Mn.

Silver. As silver reacts first with the lead complex, not more silver than is equivalent to about 10 ml of the lead salt may be present, i. e. about 500 μg of silver. Removal of silver as silver chloride is easy and does not lead to loss of copper.

Mercury. This reacts like silver. Maximum permissible amount is about 500 μg. This is the only serious interference in this method.

Thallium(III). This reacts like silver and mercury. As reduction to the non-interfering monovalent state is easy, this interference can always be prevented.

Bismuth. In the presence of bismuth, small quantities of bismuth are extracted; in the range 0.05 to 100 mg of bismuth the extracted amount varies from 0.05 to 0.5 mg of bismuth, when extracting with 20 ml of lead-DDTC solution. The small quantity of bismuth extracted can easily be removed by shaking with 5 n hydrochloric acid as described above. With more concentrated lead-DDTC solutions the amount of bismuth extracted increases considerably.

Lead. With more than 5 mg of lead present the extraction of copper is not quite quantitative when shaking for 1 to 2 min with 20 ml of lead-

DDTC solution. For example, with 21 μg of copper present, the following quantities of copper were recovered with varying amounts of lead: 5 mg Pb 21 μg; 10 mg Pb 20 μg; 20 mg Pb 18 μg; 40 mg Pb 16 μg; 100 mg Pb 14 μg of copper. Complete recovery of copper is obtained if the time of extraction is increased to at least 15 min. We repeated these experiments with a ten times more concentrated lead-DDTC solution, in the hope that equilibrium would be established quicker, but here also a shaking time of at least 15 min. was required for complete recovery of copper.

If the extraction is carried out at a p_H between 5.0 and 6.0, equilibrium is established very quickly and copper can be extracted completely with a shaking time of 1 to 2 min.

Summary

Two procedures for the photometric determination of copper as the diethyldithiocarbamate complex have been investigated as to their selectivity.

In the first procedure — extraction by chloroform from a citrate solution of p_H about 8.5, containing EDTA—the following elements interfere: Hg^{II}, Ag, Au, Pt, Pd, Os, Sb^{III}, Te^{IV}, Tl^{III} and Bi. Interference by Hg^{II}, Ag, Pd, Sb^{III}, Te^{IV} and Tl^{III} can be prevented by simple measures.

In the second procedure—extraction by a solution of lead diethyldithiocarbamate in chloroform from ammoniacal citrate—only Ag, Tl^{III}, Bi and Hg^{II} interfere. Interference by the first three elements can be prevented easily, leaving as the only serious interference in this method mercury in amounts above 500 μg.

Literature

[1] Biddle, D. A.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 99 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **114**, 431 (1938). — [2] Bode, H.: Z. analyt. Chem. **143**, 182 (1954); **144**, 165 (1955). — [3] Cheng, K. L., and R. H. Bray: Analyt. Chemistry **25**, 655 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 297 (1954). — [4] Cluley, H. J.: Analyst **79**, 561 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 39 (1955/56). — [5] Drabkin, D. L.: J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 320 (1939); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 204 (1951/52). — [6] Forster, W. A.: Analyst **78**, 614 (1953). — [7] Hague, J. L., E. D. Brown and H. A. Bright: J. Res. nat. Bur. Standards **47**, 380 (1951). — [8] Jenkins, E. N.: Analyst **79**, 209 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **146**, 66 (1955). — [9] Ovenston, T. C. J., and C. A. Parker: Anal. chim. Acta **4**, 135 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 204 (1951/52). — [10] Pohl, H.: Anal. chim. Acta **12**, 54 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 198 (1955/56). — [11] Reith, J. F., J. T. L. B. Rameau, E. G. Mulder, L. Seekles, L. C. E. Kniphorst and W. B. Deys: Chem. Weekbl. **43**, 106 (1947). — [12] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, New York, 2nd ed. 1950. — [13] Šedivec, V., and V. Vašák: Chem. Listy **44**, 103 (1950); Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 260 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 205 (1951/52). — [14] Šedivec, V., and V. Vašák: Chem. Listy **45**, 435 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 268 (1952/53).

Dr. A. Claassen, Philips Research Laboratories, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Netherlands)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Um den gesamten Kohlenstoff in organischem Material zu bestimmen, das sich in wäßriger Lösung befindet, verbesserten W. P. PICKHARDT, A. N. OEMLER und J. MITCHELL, jr.[1] die von A. N. OEMLER und J. MITCHELL jr.[2] entwickelte Naß-Trockenveraschung. Die Probe, die eine 1—150 mg CO_2 äquivalente Menge organischen Materials enthalten und kein größeres Volumen als 100 ml besitzen soll, wird in dem Erlenmeyer-Kolben *C* (Abb. 1, S. 40) mit 10—15 ml 50%iger CrO_3-Lösung in Wasser und (je nach Volumen) mit 50—150 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt unter Durchleiten CO_2-freier trockener Luft (die Absorptionsröhren *A* und *B* sind mit Drierit bzw. Ascarit gefüllt), hält 10 min in schwachem Sieden und läßt anschließend weitere 15 min Luft (2—3 Blasen je Sekunde) durch die Apparatur strömen. Die entwickelten Gase werden in den Absorptionsgefäßen *D* und *E* durch 3 n $SnCl_2$-Lösung in 2 n Salzsäure und gesättigte Silberarsenitlösung von Halogenen befreit. (In halogenfreien oder -armen Proben tritt an die Stelle der Absorptionsgefäße *D* und *E* der Tropfenfänger *P*). Dann streichen die Gase zur Verbrennung der leicht flüchtigen organischen Verbindungen, die sich der CrO_3-Oxydation entzogen haben, durch den mit CuO beschickten, auf 750° C geheizten Ofen *F*, weiter durch das Trockenrohr *G*, den Tropfenfänger *H* und das auf etwa 190° C erwärmte, mit Silbernetz und PbO_2 gefüllte Rohr *I*, in welchem Halogenreste sowie Schwefeloxyde zurückgehalten werden. In dem anschließenden Rohr *J* (mit einem 1 : 3-Gemisch von Phosphorpentoxyd und Siliciumcarbid gefüllt) wird die restliche Feuchtigkeit zurückgehalten. Das gewogene, mit Drierit und Ascarit beschickte Rohr *K* dient zur Absorption und Wägung des Kohlendioxyds. *L* ist das übliche Sicherheitsrohr gegen die Rückdiffusion von CO_2, *M* mit dem Niveaugefäß *N* dient zur Druckregelung. — Während des Erhitzens mit Chromsäure-Schwefelsäure sammeln sich im Kolben *C* unverbrannte, wasserdampfflüchtige organische Dämpfe über der Flüssigkeit. Um sie zu oxydieren, läßt man konz. Schwefelsäure durch die Spirale in den Kolben tropfen. Die Säure führt die Dämpfe immer wieder in das Oxydationsgemisch zurück. — Zahlreiche organische Substanzen verschiedener Stoffgruppen wurden in dem Apparat mit gutem Erfolg verbrannt, darunter auch organisches Material aus *Abwasser*, *Hochpolymere* usw. Auch große Mengen an Halogen (NaCl) stören nicht. Tribrombenzol und Pyridin ergeben aber viel zu niedrige Werte (50 bzw. 20% der Sollwerte). G. DENK

Kohlenstoff 14. A. J. WEINBERGER, J. B. DAVIDSON und G. A. ROPP[3] beschreiben ein *Zählgerät für die Zählung von ^{14}C-Proben*, bei dem durch Vergleich einer Standard- und einer Blindprobe mit der Analysensubstanz eine Meßgenauigkeit von 0,5% erhalten wird. Als Detektor dient ein 1 P 21 Photomultiplier, der in ein 500 ml-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1784—1788 (1955). E. I. der Pont de Nemours & Co., Inc. Wilmington, Del. (USA).

[2] Pittsburg Conference on Analyt. Chemistry and Applied Spectroscopy, March 1952.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 110—112 (1956). National Laboratory, Oak Ridge, Tenn.

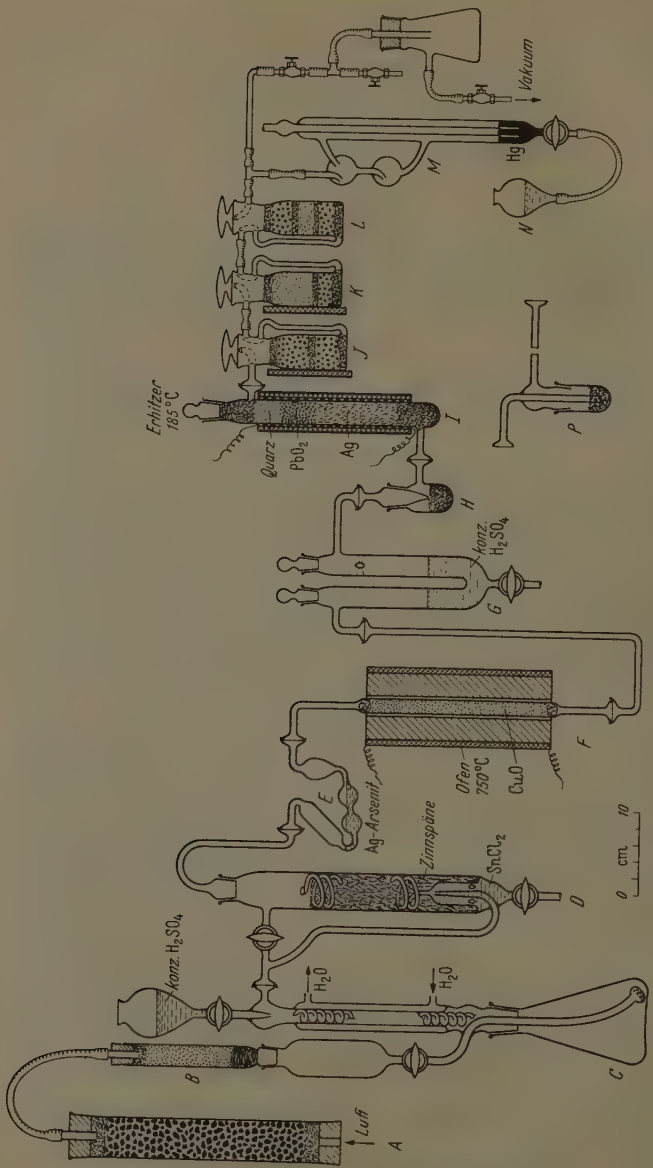


Abb. 1. Anordnung zur Naß-Trockenverascheung nach Pickhardt u. Mitarb.

DEWAR-Gefäß mit seitlichem Fenster eingesetzt ist und mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. An dem Seitenfenster bewegt sich ein Schlitten vorbei, auf dem nebeneinander die Substanzküvetten (normale Spektralphotometerküvetten von etwa 10 ml Inhalt) aufgestellt sind. Jede Zelle ist mit 15 ml einer Scintillationslösung gefüllt, die aus 8,5 g rekristallisiertem Terphenyl in 2 l Xylol p. a. besteht. In eine der Zellen wird die zu untersuchende Substanz in einem mit Xylol mischbaren Lösungsmittel gegeben, in die 2. Zelle kommt eine Eichsubstanz, die 3. Zelle dient zur Bestimmung des Blindwertes. Gemessen wird in der Weise, daß durch automatisch gesteuerte Verschiebung des Schlittens abwechselnd die drei Proben gezählt werden. Wegen Einzelheiten der Konstruktion muß auf das Original verwiesen werden. Beleganalysen an α-^{14}C-Benzoesäure werden mitgeteilt.

Die methodischen Fehler und die untere Grenze des Aktivitätsnachweises bei der ^{14}C-Messung im Gas-Proportionalzähler werden von D. R. CHRISTMAN und A. P. WOLF[1] diskutiert. Die Verff. geben numerische Abschätzungen der Fehler an, die nach bekannten Methoden[2] berechnet wurden. Die untere Grenze des Aktivitätsnachweises liegt bei dem angewendeten Verfahren bei 2 Impulsen je Minute.

Verbesserungen in der Bestimmung von Radiokohlenstoff und der Elementarnalyse mittels trockener Verbrennung nach dem Verfahren von R. CH. ANDERSON, Y. DELABARRE und A. A. BOTHNER-BY[3] beschreiben D. R. CHRISTMAN, N. E. DAY, P. R. HANSELL und R. CH. ANDERSON[4]. Die angegebenen Verbesserungen beziehen sich auf die Füllung und Anordnung des Verbrennungsrohres, die Entfernung der Stickoxyde, das Vakuumsystem und auf die Zählung mittels Proportionalgaszähler. Wegen Einzelheiten vergleiche man die ausführliche Originalarbeit. F. WEIGEL

Bestimmung der Halogene. P. N. FEDOSEEV und M. JA. SOBKO[5] bestimmen *Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen* durch Verbrennen von 0,02—0,06 g Probe im schnellen Sauerstoffstrom (150—200 ml/min) bei 700—900° C ohne Katalysator. *Chlor* entweicht dabei zum Teil elementar, zum Teil als Chlorwasserstoff. Man fängt die Gase in einem mit 3—4 g Kaliumjodid gefüllten Röhrchen und einem angeschlossenen, mit 8—10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung beschickten Absorptionsgefäß auf. In den vereinigten Inhalten der Absorptionsapparate titriert man das dem elementaren Chlor entsprechende Jod mit 0,05 n Thiosulfatlösung und den Chlorwasserstoff mit 0,05 n Lauge. Einfacher ist es, vor der Titration Jodatlösung zuzusetzten und mit 0,05 n Thiosulfatlösung allein zu titrieren. Der Verbrauch entspricht jetzt der Gesamtmenge Chlor. (Die Verff. setzen nicht Jodat-, sondern 10—20 ml 0,05 n Bijodatlösung zu. In diesem Falle muß berücksichtigt werden, daß $KH(JO_3)_2$-Lösung eine äquivalente Menge Jod freimacht; die ihr entsprechende Thiosulfatmenge muß also vom Gesamtverbrauch abgezogen werden.) *Brom* und *Jod* entweichen bei der Verbrennung der organischen Substanz nur elementar. Der Zusatz von Jodat (Bijodat) vor der Titration mit Thiosulfatlösung kann daher unterbleiben. Die Bestimmungsfehler übersteigen nicht $\pm$ 0,1—0,2%. Die Bestimmungsdauer beträgt 55—60 min.

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1939—1941 (1955). Brookhaven National Lab., Upton, Long Island, N. Y. (USA).

[2] Vgl. z. B. FRIEDLANDER, G., u. J. W. KENNEDY: Introduction to Radiochemistry, S. 199ff. Wiley: New York 1949.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1298 (1952); vgl. diese Z. **141**, 59 (1954).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1935—1939 (1955); Brookhaven National Lab., Upton, Long Island, N. Y. (USA.)

[5] Ž. anal. Chim. **10**, 323—326 (1955) [Russisch]. Schiffbau Inst. Adm. S. O. Makarov, Nikolaevsk.

Eine mercurimetrische Methode der Halogenbestimmung in organischen Verbindungen beschreiben L. N. Lapin und R. Ch. Zamanov[1]. Zur Überführung von Chlor in Chlor-Ion werden etwa 0,1 g der zu untersuchenden Substanz (Chlorbenzol, Monochloressigsäure) in 100 ml-Meßkolben in 15 ml 15%igem Äthylenglykol in Isobutylalkoholmischung aufgelöst und 2,4 g metallisches Natrium in 5—6 Teilen zugegeben. Nach der Hälfte der Natriumzugabe fügt man noch 15 ml Äthylenglykol-Isobutylalkoholmischung abwechselnd mit dem metall. Natrium zu, erwärmt den Kolben vorsichtig, bis das Natrium vollständig aufgelöst ist, fügt 20 ml Wasser zu, neutralisiert mit 18 ml Salpetersäure (D 1,165) und füllt nach dem Erkalten mit Äthylalkohol bis zur Marke auf. — Von bromhaltigen Substanzen löst man etwa 0,1 g der zu untersuchenden Substanz (untersucht wurden Dibrombenzol und α-Bromcampher) in 50 ml-Meßkolben in 10 ml Äthylalkohol-Isobutylalkoholmischung und gibt in kleinen Anteilen 1,0 g metall. Natrium zu. Vor der letzten Natriumzugabe versetzt man noch mit 5 ml Alkoholmischung, erwärmt vorsichtig, gibt zur abgekühlten Lösung 10 ml Wasser und 8 ml Salpetersäure und füllt mit Äthylalkohol zur Marke auf. — Zur Abspaltung von Jod mischt man etwa 0,1 g der zu untersuchenden Substanz (Jodbenzol, Jodoform) in 50 ml-Meßkolben mit 8 ml 15%igem Äthylenglykol in Isobutylalkohol, fügt 0,7 g metall. Natrium und anschließend noch 2 ml Äthylenglykol-Isobutylalkoholmischung zu und erwärmt so lange bis das Natrium vollkommen aufgelöst ist. Dann versetzt man mit 10 ml Wasser und 5 ml Salpetersäure und füllt nach dem Abkühlen mit Äthylalkohol bis zur Marke auf. Zur mercurimetrischen Bestimmung der abgespaltenen Halogene werden 5 ml der zu untersuchenden Lösung mit 5 ml Äthylalkohol, 2 Tr. 1%iger alkoholischer Diphenylcarbazonlösung versetzt, vorsichtig mit Salpetersäure neutralisiert und mit 0,05 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung bis zur schwach rosa Farbe titriert. Die Fehlergrenze beträgt 0—0,38%.

M. O. Koršun, V. A. Klimova und M. N. Čumačenko[2] empfehlen zur *Fluorbestimmung in organischen Verbindungen* ihre bereits früher [3, 4] für die Bestimmung von Cl, Br, J und S vorgeschlagene Arbeitsweise. Die Endtitration erfolgt mit Thoriumnitratlösung. — *Ausführung.* 8—25 mg der zu untersuchenden Substanz werden mit der 4—5fachen Menge von metallischem Kalium in einer Mikrobombe aus Stahl 10—15 min im speziellen Elektroofen auf 800—850° C erhitzt. Nach Auflösen der Schmelze in 10—25 ml Wasser gibt man 0,4 ml 0,1%ige Natriumalizarinsulfonatlösung zu, versetzt tropfenweise mit Salpetersäure (1:50) bis zur citronengelben Farbe, gibt 2,5 ml Pufferlösung zu, verdünnt auf etwa 50 ml und titriert mit 0,025 n $Th(NO_3)_4$-Lösung bis zur schwachen Rosafärbung. Die genauesten Resultate werden bei p_H 2,9—3 erzielt. Die Titration wird durch Stickstoff, Schwefel und Halogene nicht gestört. Martha Wildau

Zur Bestimmung von Fluor in gasförmigen, flüssigen oder festen organischen Verbindungen entwickelten R. Kojima, S. Nagase und H. Muramatsu[5] eine neue Verbrennungsmethode. Man verbrennt z. B. *Freon* bei etwa 1000° C in einer

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 364—367 (1955) [Russisch]. Med. Inst. Pavlov, Samarkand.

[2] Ž. anal. Chim. **10**, 358—363 (1955) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

[3] Koršun, M. O., und N. E. Helman: Neue Methoden der Mikroelementaranalyse. Goschimuzdat 1949, S. 77—87.

[4] Koršun, M. O., u. M. N. Čumačenko: Dokl. Akad. Nauk **99**, 769 (1954); vgl. diese Z. **149**, 302 (1956). (Im Referat sind als Erhitzungstemperaturen der Bombe irrtümlich 80—85° C statt 800—850° C angegeben.)

[5] Jap. Analyst **4**, 518—521 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Government Industr. Res. Inst. Nagoya (Japan).

Atmosphäre von Sauerstoff und Ammoniak in einer Verbrennungsröhre aus Platin. Das Fluor ermittelt man durch Titration mit Aluminiumchloridlösung unter Verwendung von Eriochromcyanin R als Indicator. Bei Anwendung von nicht mehr als 20 mg Fluor sind die Ergebnisse sehr gut. H. Freytag

A. Ja. Savčenko[1] zerstört zur *Fluorbestimmung in organischen Verbindungen, welche Cl, N und S enthalten,* die organische Substanz in der Nickelbombe mit metallischem Kalium und titriert dann das Fluorid mit Zirkoniumchloridlösung. — *Ausführung.* 20—25 mg Einwaage werden mit der 2—3fachen Menge von metallischem Kalium 2 Std im elektrischen Ofen auf 900—950° C erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man vorsichtig tropfenweise Wasser zu, filtriert durch ein Glasfilter Nr. 2 oder Nr. 3 in einen 200 ml-Kolben und wäscht aus. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 140—150 ml gibt man 2 Tr. 0,5%ige Natriumalizarinsulfonatlösung zu und neutralisiert mit 10%iger Salzsäure bis zur schwach rosa Färbung. Die Lösung wird 1—1,5 Std auf dem Wasserbade erwärmt, gekühlt, wieder auf 150 ml aufgefüllt und mit 4 Tr. 0,5%iger Alizarinsulfonatlösung versetzt, wobei eine intensiv rotviolette Färbung eintritt. Man gibt 1—2 Tr. 10%iger Salzsäure bis zur hellgelben Färbung zu und titriert anschließend mit Zirkoniumchloridlösung, bis die hellgelbe Farbe in bräunlichgelbe und schließlich in eine beständige Rosafärbung übergeht, die in 5 min nicht verschwinden darf. Martha Wildau

2. Qualitative und quantitative Analyse

Aldehyde und Ketone. *Die Trennung der niedermolekularen 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen durch Papierchromatographie* führen W. S. Lynn jr., L. A. Steele und E. Staple[2] mit Hilfe von phenoxyäthanolimprägniertem Papier und Heptan als Entwickler durch. In einem Fleck konnten bis 250 μg 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert werden. — *Verfahren.* Zur Trennung wird Whatman Nr. 7-Filterpapier verwendet. Man taucht Streifen in eine 10%ige Lösung von Phenoxyäthanol in Aceton und trocknet einige Minuten an der Luft. Dann wird die in Methanol gelöste Substanz in Flecken von 0,5—1 cm Durchmesser aufgetragen. Das Entwickeln geschieht nach der absteigenden Methode durchschnittlich 20 Std mit Hilfe von Heptan, das mit Phenoxyäthanol gesättigt ist. Der Durchmesser der abgetrennten Flecken beträgt 2—3 cm. H. Pluskal

Über die papierchromatographische Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen berichten R. B. Seligman und M. D. Edmonds[3]. Das zu verwendende Filtrierpapier (Whatman Nr. 1, 30 × 33 cm) wird durch zweimaliges Eintauchen in eine 5,1%ige Lösung von Olivenöl in Tetrachlorkohlenstoff imprägniert. Auf das lufttrockene und lösungsmittelfreie Papier trägt man die 2,4-Dinitrophenylhydrazone auf in Mengen von 10 μg. Entwickelt wird nach der aufsteigenden Methode in der mit Lösungsmittel gesättigten Kammer mit Methylacetat-Wasser (10 : 7). Nach dem Chromatographieren und Trocknen an der Luft zeigen sich gelbe Flecken auf weißem Untergrund, die unter der UV-Lampe als dunkle Flecken erscheinen. Werden die Chromatogramme mit 0,25 n alkoholischer Natronlauge (90% Äthanol) besprüht, so zeigen sich Flecken von verschiedener Farbe, die von der jeweiligen Aldehyd- bzw. Ketonkomponente abhängt. — Die langkettigen aliphatischen

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 355—357 (1955) [Russisch]. Wiss. Unters.-Inst. f. org. Farbstoffe K. E. Vorošilov, Moskau.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 132—133 (1956). Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

[3] Chem. and Ind. **1955**, 1406—1407. Philip Morris, Inc., Richmond, Virg. (USA).

Derivate bleiben auf dem Startpunkt sitzen, sie sind unter diesen Bedingungen nicht zu trennen, wohl aber, wenn man absteigend mit einem Gemisch von Isopropylalkohol-Wasser (2 : 1 oder 3 : 1) chromatographiert und den Olivenölgehalt des Papiers verringert. — Die R_f-Werte der 2,4-Dinitrophenylhydrazone der verschiedenen Aldehyde und Ketone, die unter Verwendung der angegebenen Fließmittel erhalten wurden, sind aus dem Original zu entnehmen. H. Meyer, Stuttgart

Zur Bestimmung von Aldehyden oxydieren J. E. Ruch und J. B. Johnson[1] mit $K_2[HgJ_4]$, wobei die zugehörige Säure und eine äquivalente Menge metallisches Quecksilber entstehen, welches mit Jod ermittelt wird. $RCHO + K_2[HgJ_4] + 2KOH = RCOOH + Hg + 4\,KJ + H_2O$. Das Verfahren kann bei Gegenwart der meisten Alkohole, Säuren, Ester, Acetale, Ketone, Äther, organischen Chloride und Epoxyde angewandt werden. — *Ausführung.* Das Reagens bereitet man durch Auflösen von 150 g KCl, 240 g $HgCl_2$, 642 g KJ in 1830 ml Wasser und Zugabe von 1000 ml 40%iger Kalilauge. Zu 50 ml dieser Lösung gibt man bei geeigneter Temperatur (siehe Tabelle) die Probe, gelöst in Wasser oder Methanol, die nicht mehr als 3 Milliäquivalente Aldehyd enthalten soll und die, wenn der Aldehyd flüchtig ist, unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen abgewogen und abpipettiert werden muß. Nach beendeter Reaktion gibt man 50 ml einer 0,1%igen Agarlösung hinzu, schüttelt 1 min, versetzt unter Rühren mit 25 ml Eisessig, läßt (nur bei Acetaldehyd) 15 min stehen, gibt 50 ml 0,1 n Jodlösung hinzu, schüttelt bis das gesamte Quecksilber gelöst ist und titriert den Überschuß an Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung gegen Stärke zurück. Mit den Reagentien muß eine Blindprobe durchgeführt werden. — Die Reaktionsbedingungen bei 12 untersuchten Aldehyden sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

	Höchste Einwaage (g)	Reaktionszeit (min)	Reaktionstemp. (° C)	Lösungsmittel
Acetaldehyd	0,66	5—60	R.T.*	Wasser
Acetaldol	1,3	5—60	R.T.	Wasser
Acrolein	0,84	180—240	0—3	Methanol
Benzaldehyd	1,6	15—60	0—3	Methanol
Butyraldehyd. . . .	1,1	30—60	R.T.	Wasser
2-Äthylbutyraldehyd	0,15	15—60	R.T.	Wasser
Formaldehyd	0,45	1—60	R.T.	Wasser
Glutaraldehyd . . .	0,75	15—60	R.T.	Wasser
Hexaldehyd	0,15	30—60	R.T.	Wasser
Isobutyraldehyd . . .	1,1	5—60	0—3	Methanol
Methacrolein	0,90	15—60	0—3	Methanol
Propionaldehyd . .	0,87	15—60	R.T.	Wasser

* R.T. = Raumtemperatur.

G. Denk

Eine Methode zur Bestimmung von Aldehyden mit unsymmetrischem Dimethylhydrazin veröffentlichen S. Siggia und C. R. Stahl[2]. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung von aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Ketonen. Aliphatische Aldehyde können nur bei Abwesenheit von Ketonen einwandfrei bestimmt werden. Als Fehlergrenze wird $\pm$ 1% angegeben. Carbonsäuren und Acetale stören die Be-

[1] Analyt. Chemistry 28, 69—71 (1956). Carbide and Carbon Chemicals Co., South Charleston, W. Va. (USA).

[2] Analyt. Chemistry 27, 1975—1977 (1955). General Aniline & Film Corp., Easton, Pa. (USA).

stimmung nicht. Bei Gegenwart von starken Säuren muß eine Korrektur angebracht werden. — *Arbeitsweise.* Zu 25 ml der Reagenslösung (für aliphatische Aldehyde wird eine 0,2 m, für aromatische Aldehyde eine 1 m Lösung in Äthylenglykol empfohlen, für Benzaldehydderivate kommt eine 1 m Lösung in Methanol zur Anwendung) wird eine bestimmte Menge Substanz hinzugegeben (0,002 Mole bei aliphatischen und 0,01 Mol bei aromatischen Aldehyden). Nachdem das Gemisch mindestens 15 min bei Zimmertemperatur belassen wurde, spült man mit Hilfe von 50 ml Methanol in ein 250 ml-Becherglas und titriert den Überschuß an Dimethylhydrazin unter Verwendung einer Glas-Kalomel-Elektrode potentiometrisch mit einer 0,1 n (bei 0,2 m Reagenslösung) bzw. 0,5 n (bei 1 m Reagenslösung) methanolischen Salzsäure zurück. Auf gleiche Weise wird ein Blindversuch mit 25 ml der Reagenslösung angesetzt. Aus der Differenz errechnet sich unter Berücksichtigung des Molekulargewichtes und der Einwaage der Prozentgehalt an Aldehyd.

Doris Heiligmann

Die Polarographie von Jodaceton, Bromaceton und Chloraceton haben P. J. Elving und R. E. van Atta[1] eingehend untersucht. Alle drei Ketone sind in Pufferlösung zu Aceton reduzierbar. Die Polarogramme weisen je eine echte Diffusionsstufe auf, deren Halbstufenpotentiale bei 25°C und gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen für Chloraceton bei —1,15 V, für Bromaceton bei —0,35 V und für Jodaceton bei —0,14 V liegen und nur alle wenig temperaturabhängig sind. Das Halbstufenpotential von Chloraceton ist im p_H-Bereich 4,6 bis 10,5 völlig p_H-unabhängig, dasjenige von Brom- und Jodaceton im p_H-Bereich 1,5—9,5; bei letzterem macht sich bei p_H 8,2 beginnend eine geringe p_H-Abhängigkeit in stärkerer alkalischer Lösung bemerkbar. Bei Bromaceton werden in Phosphatpufferlösungen um 0,08 V positivere Halbstufenpotentiale beobachtet als in anderen Pufferlösungen vom gleichen p_H-Wert. Die Diffusionsstromkonstanten sind deutlich vom p_H-Wert abhängig, am stärksten bei Chloraceton, kaum noch bei Jodaceton. Das gleiche gilt für die Änderung der Halbstufenpotentiale mit der ionalen Konzentration. Mit Rücksicht auf diese Abhängigkeiten wird als *Analysenvorschrift* empfohlen: Eine Probe von 2—10 mg Keton oder auch ein Gemisch der gleichen Menge jedes Ketons wird in 70 ml 0,7 m Acetatpufferlösung (p_H 4,6) aufgenommen und auf 100 ml aufgefüllt. Nach Durchperlen von Stickstoff während 5 min wird von 0—1,5 V unter Stickstoff polarographiert. Die Tropfzeit der Capillare bei —0,2, —0,5 und —1,5 V wird notiert, so daß die gleiche Tropfzeit bei Polarographie der Grundlösung eingestellt bzw. mit Hilfe der Elektrocapillarkurve korrigiert werden kann. Reine Lösungen und Mischungen aller drei Ketone können im Konzentrationsbereich $1—6 \cdot 10^{-4}$ m auf mindestens 2% genau analysiert werden. K. Cruse

Organische Säuren. *Der Nachweis organischer Säuren auf Papierchromatogrammen* bereitet oft Schwierigkeiten, weil es nicht immer gelingt, die einzelnen Säurezonen durch Besprühen der Chromatogramme mit Indicatoren (z. B. Bromkresolgrün) einwandfrei abzugrenzen. Der Farbwechsel des Indicators ist häufig zu schwach und unklar. A. L. Cochrane[2] beschreibt eine Methode, die das Erkennen der einzelnen Zonen auf Chromatogrammen, die unter Verwendung von 80%igem ammoniakalischem Äthylalkohol als beweglicher Phase[3] aufsteigend entwickelt wurden, sehr erleichtert. Man läßt die entwickelten Chromatogramme 15—20 min an der Luft trocknen. Anschließend besprüht man sie mit 0,1%iger Bromphenolblaulösung in 70%igem Äthylalkohol und läßt erst Ammoniak, dann Salzsäuredämpfe auf sie

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1908—1913 (1955). State Univ., University Park, Pa.

[2] Analyst (London) **80**, 909 (1955). The Distillers Comp. Ltd., Menstrie (Schottland).

[3] Cramer, F.: Papierchromatographie, 2. Aufl., Verlag Chemie. Weinheim 1953.

einwirken. Der Farbhintergrund wird sofort gelb. Die schwach dissoziierten organischen Säuren jedoch wirken als Puffer und sind als blaue Flecken vor gelbem Hintergrund gut zu erkennen. Schwach dissoziierte anorganische Säuren (Phosphorsäure, Borsäure) und auch einige Aminosäuren zeigen dasselbe Verhalten. Zonen stark dissoziierter Säuren werden noch schneller gelb als der Farbhintergrund. So kann man nach dieser Methode schwach und stark dissoziierte Säuren nebeneinander nachweisen. K. Machner

Die Papierchromatographie von Fettsäureaniliden im Bereiche C_1—C_{10} beschreibt A. P. de Jonge[1]. Durch ihre Absorption im UV-Licht mit einem Maximum bei 239—242 mμ sind die Anilide auch in den bei diesem Vorgehen anfallenden Mengen quantitativ zu bestimmen. Es wird absteigend unter Verwendung von Cyclohexan als beweglicher Phase gearbeitet. Je nach der Art der Fettsäuren wird als stationäre Phase entweder 80%iges Methanol (C_2—C_{10}), 50%iges Äthanol C_2—C_5) oder 20%iges Propanol-1 (C_1—C_6) verwendet. Die R_f-Werte der Anilide schwanken bei ein und derselben Fettsäure sehr stark, so daß zur sicheren Identifizierung bekannte Anilide mitlaufen müssen. Die Überführung der freien Fettsäure in die Anilide erfolgt über die mit Thionylchlorid bereiteten Säurechloride, die mit Anilin umgesetzt werden. Für die Darstellung der Anilide aus den Fettsäureestern wurde die Reaktion mit Anilinomagnesiumbromid nach F. Bodroux[2] gewählt, ein geeignetes Reaktionsgefäß ist im Original angegeben. Da die gewählten Reaktionen quantitativ verlaufen, lassen sich die Fettsäuren nach ihrer Trennung als Anilide spektrophotometrisch quantitativ bestimmen. L. Acker

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Ameisensäure neben Essigsäure gründen B. R. Warner und L. Z. Raptis[3] auf die azeotrope Destillation der Ameisensäure mit Chloroform. Höhere Fettsäuren destillieren nicht. Die Ameisensäure kann im Destillat unmittelbar mit Lauge titriert werden. 95—100% der Säure werden wiedergefunden. Oxydierende Stoffe stören nicht. — *Ausführung.* Zur Destillation dient eine 100 cm-Säule von 20 mm innerem Durchmesser, die mit 4 mm-Glasperlen gepackt ist. Die Säule ist von einer 50 mm-Glasröhre umgeben, die ihrerseits in einer 100 mm-Heizsäule untergebracht ist. Die Chloroformlösungen titriert man potentiometrisch nach Zugabe von 10 ml Methanol und 2 ml Wasser zu jeweils 10 ml zu analysierender Lösung mit 0,005 n methanolischer Natriumhydroxydlösung. 50 ml der zu untersuchenden Ameisensäure-Essigsäuregemische versetzt man mit 50 ml Chloroform und 2 g Salicylsäure und destilliert, bis nahezu 50 ml übergegangen sind. Aus wäßrigen Natriumformiatlösungen entfernt man zuerst das Wasser durch azeotrope Destillation mit Chloroform. Dies ist erforderlich, weil das azeotrope Chloroform-Ameisensäuregemisch höher siedet. Die wasserfreie Probe säuert man mit Salicylsäure an und destilliert.

H. Freytag

Über die Bestimmung kleinster Milchsäuremengen berichtet S. L. Bonting[4]. Es ist möglich, 0,025—0,25 μg dieser Säure in 25 μl colorimetrisch zu bestimmen. — *Ausführung.* Mit einer Long-Levy-Pipette werden 25 μl der zu prüfenden Lösung in ein Mikrozentrifugenglas von 35 mm Länge und 4 mm Durchmesser gegeben und 150 μl H_2SO_4-$CuSO_4$-Reagens (1 ml 2%ige $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$-Lösung + 60 ml 96%ige

[1] Chem. Weekbl. **52**, 37—43 (1956) [Holländisch]. Unilever Res. Lab. Vlaardingen (Holland).

[2] C. R. Acad. Sci. (Paris) **138**, 1427 (1904); **142**, 401 (1906); Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 832 (1905).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1783—1784 (1955). Philip Morris, Inc., Richmond, Va.

[4] Arch. Biochem. Biophysics **56**, 307—317 (1955). Univ. Iowa City, Iowa (USA).

Schwefelsäure) mit einer KIRK-Pipette zugefügt. Nach Mischen und Kühlen in Eiswasser verschließt man mit einer Gummikappe, erhitzt 15 min im siedenden Wasserbad, kühlt anschließend in Eiswasser und zentrifugiert 1 min mit 21000 U/min, um an den Wänden haftende Tröpfchen mit der Gesamtlösung zu vereinen. Darauf erfolgen Zugabe von 5 μl p-Phenylphenolreagens (150 mg in 2,5 ml 1 n Natronlauge gelöst, mit 17,5 ml Wasser verdünnt), erneutes Verschließen der Gläser, Erwärmen während 30 min auf 30° C (zur Farbentwicklung) und 60 sec auf 100° C (zur Zerstörung des überschüssigen Reagenses), sowie die Überführung der Farblösung in Mikroküvetten und Messen im Beckman bei 570 mμ. Ist die Entfernung störender Substanzen notwendig, so mischt man 1 Vol der die Milchsäure enthaltenden Lösung mit 5 oder mehr Vol 2%iger $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösung, gibt 10 mg $Ca(OH)_2$ je 100 μl Gesamtvolumen zu und verfährt in üblicher Weise weiter. Bis zu 10 μg/ml Milchsäure geben eine gute lineare Kurve. Für die obengenannten Mengen wurde eine Standardabweichung bei Doppelbestimmungen von 5,1 mμg erhalten. Bei der Bestimmung von Milchsäure in Hühnerembrioextrakten konnten von zugesetzter Säure 98% wiedergefunden werden. Eine erhebliche Fehlerquelle bilden bei der Analyse Verunreinigungen der Gläser. Um die Blindwerte möglichst klein zu halten, wird eine besondere Reinigung der Gläser mit 0,5%iger Detergentlösung, Nachbehandlung mit kochendem dest. Wasser und 30 min Erhitzen auf 500° C im elektrischen Ofen empfohlen. Aconitsäure, Adenin, Alanin, Citronensäure, Fumarsäure, Glucose, Glutathion, Glykokoll, d-Ribose, Bernsteinsäure und Harnstoff stören nicht, wohl aber stören Ascorbinsäure, Cholin, Oxalessigsäure und besonders Glucuronsäure, α-Ketoglutarsäure, Brenztraubensäure und Äpfelsäure. Durch die Behandlung mit $CuSO_4$—$Ca(OH)_2$ kann auf Enteiweißen der zu analysierenden Lösung verzichtet werden (nur bei Gesamtblut muß enteiweißt werden), auch wird der größere Teil der störenden Substanzen durch die Behandlung mit $CuSO_4$—$Ca(OH)_2$ entfernt.

H. KATHEN

Phenole. L. J. E. HOFER und W. C. PEEBLES[1] teilen in umfangreichen Tabellen die von ihnen nach der DEBYE-SCHERRER-Methode gemessenen *Gitterkonstanten von 51 festen Phenolen* mit. In den Tabellen sind neben den Gitterkonstanten noch die Intensitäten relativ zur jeweils stärksten Linie sowie die Schmelzpunkte angegeben. Zur Bestimmung wird die Eisen-Kα-Linie ($\lambda = 1{,}937$Å) benutzt. Es wird darauf hingewiesen, daß es nicht notwendig ist, die Proben vollkommen rein zu haben, da geringe Verunreinigungen keine Veränderungen der Beugungsfiguren bewirken.

F. ROSENDAHL

Für die Trennung und Identifizierung von Phenolen eignet sich nach Mitteilung von J. GREEN und S. MARCINKIEWICZ[2] die *zweidimensionale Papierchromatographie*, die wie folgt auszuführen ist: Whatman Nr. 1-Papierblätter (25 × 25 cm) werden in eine Lösung getaucht, die man durch Suspension von 40 g Zinkcarbonat und 30 g Ammoniumcarbonat in 500 ml Wasser und Zugabe von 200 ml Ammoniaklösung (D 0,88) erhält. Nachdem man das Papier 1 Std an der Luft und 3 Std bei 95° C getrocknet hat, trägt man die Lösung

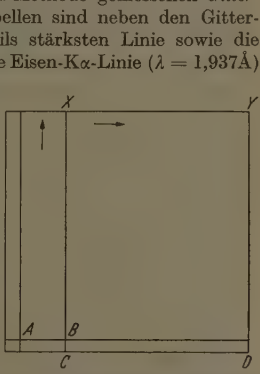


Abb. 1. Papierchromatographische Trennung von Phenolen nach GREEN und MARCINKIEWICZ

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1852—1856 (1955). Bur. of mines, Bruceton, Pa. (USA).

[2] Nature (London) **176**, 1172—1173 (1955). Res. Labs. of Vitamins, Ltd., Tadworth, Surrey (England).

der Phenole (5—20 μg jedes Bestandteils) in einem geeigneten Lösungsmittel (Benzol, Cyclohexan) längs der Linie AB (Abb. 1, S. 47) auf und entwickelt aufsteigend mit trockenem Benzol in mit Benzoldampf gesättigter Atmosphäre. Nach 3 Std trocknet man das Chromatogramm, taucht den Teil CDXY in eine 5%ige Lösung von Äthyloleat in Leichtbenzin (40—60° C) und läßt wieder an der Luft trocknen. Das Lösungsmittel in der Chromatographierkammer wird durch 40%iges wäßriges Äthanol ersetzt, worauf man 16 Std in der Richtung XY aufsteigend chromatographiert. Zur Sichtbarmachung dienen die üblichen Phenolreagentien. Die in Tab. 1 wiedergegebenen R- und R_f-Werte zeigen, daß ein additiver und konstitutiver Einfluß der Kohlenstoffatome in den Seitenketten besteht. Zum Beispiel bewirkt jedes Kohlenstoffatom in der Seitenkette eine Vergrößerung des R-Wertes um 0,03 und eine Verkleinerung des R_f-Wertes um 0,10. Jeder Substituent in Orthostellung zur OH-Gruppe erhöht den R-Wert um 0,20 und verkleinert den R_f-Wert um 0,05. Man kann auf Grund dieser Gesetzmäßigkeiten vorausberechnen, welche Trennungen möglich sein werden und welche nicht. — Das beschriebene Verfahren hat sich auch bei der Trennung der fünf *Tocopherole* bewährt.

Tabelle 1. *R- und R_f-Werte von Phenolen*

Substanz	R-Wert	R_f-Wert
Phenol	0,27	0,74
o-Kresol	0,50	0,53
m-Kresol	0,30	0,60
p-Kresol	0,30	0,60
2-Äthyl-phenol	0,53	0,45
4-Äthyl-phenol	0,32	0,50
2-Propyl-phenol	0,55	0,35
3-Propyl-phenol	0,35	0,40
2,5-Xylenol	0,53	0,44
3,4-Xylenol	0,33	0,50
3,5-Xylenol	0,33	0,50
2-Methyl-6-propyl-phenol	0,78	0,20
3-Methyl-5-propyl-phenol	0,60	0,25
3-Methyl-6-*iso*propyl-phenol	0,60	0,18
2-Methyl-5-*iso*propyl-phenol	0,60	0,18
2-Äthyl-6-propyl-phenol	0,82	0,10

Zur acidimetrischen Bestimmung von Phenolen und von schwachen organischen Säuren eignet sich nach D. Beranová und S. Hudeček[1] die potentiometrische differentielle Titration nach der „Kondensatormethode" von P. Delahay[2], bei welcher die beiden Elektroden (Antimonelektrode und gesättigte Kalomelelektrode) über einen Kondensator (von 500 μF) und ein empfindliches Galvanometer kurz geschlossen werden. Parallel zum Galvanometer ist noch ein Kondensator von 2500 μF geschaltet. Man versetzt in N_2-Atmosphäre 10 ml der zu titrierenden Lösung (etwa 0,1 m) mit 50 ml 0,1 n KNO_3- oder 0,1 n KCl-Lösung, läßt 0,2 n $Ba(OH)_2$-Lösung mit der Geschwindigkeit von 0,03—0,04 ml/sec zutropfen und trägt die Änderungen der Stromstärke in Abhängigkeit vom Zusatz der Maßflüssigkeit in ein Diagramm ein. Der Äquivalenzpunkt ist durch ein scharfes Maximum gekennzeichnet, besonders wenn mit den angegebenen Trägerelektrolyten und nicht in rein wäßriger Lösung gearbeitet wird. *Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon* können auf etwa $\pm$ 0,40% genau bestimmt werden. Bei den zweiwertigen Phenolen entspricht das Maximum der Neutralisation der 1. Hydroxylgruppe. Mit Hilfe des Verfahrens gelingt auch die *Bestimmung der Phenole und schwacher Carbonsäuren (Essigsäure, Monochloressigsäure) nebeneinander.* Auch Kohlensäure kann (einbasisch) scharf titriert werden. H. Freytag

[1] Chem. Listy 49, 1723—1725 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. synthetischer Harze, Pardubice (ČSR).

[2] Anal. chim. Acta 1, 19 (1947); Analyt. Chemistry 20, 1221 (1948); Jentzsch, D., u. R. Mende: Chem. Techn. 6, 255 (1954); vgl. diese Z. 145, 199 (1955).

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Eine amperometrische Methode der Zirkoniumbestimmung mit Kupferronlösung in Magnesiumlegierungen beschreiben P. J. Elving und E. C. Olson[1] in Anlehnung an frühere Versuche[2]. Die Bestimmung wird gestört durch Eisen(III), Vanadium(V), Niob(V), Uran(IV) und große Mengen Zinn(IV). Hafnium und Titan zeigen das gleiche Verhalten wie Zirkonium. Fluorid, Phosphat und Sulfat stören nicht. — *Ausführung.* Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Zirkonium löst man 0,5 g der Zirkonium-Magnesiumlegierung in einem 150 ml-Becherglas, das mit einem Uhrglas bedeckt ist, bei Zimmertemperatur in der benötigten Menge (etwa 10 ml) 10%iger Schwefelsäure, fügt 5 ml konzentrierte Schwefelsäure zu, dampft ein bis SO_3-Nebel entstehen, kühlt ab, verdünnt auf 50 ml, verschließt das Becherglas mit einem Gummistopfen, der 4 Bohrungen trägt, leitet 10 min Stickstoff durch die Lösung, fügt dann die eingestellte 0,01 m Kupferronlösung in Anteilen zu 1 ml bzw. 0,5 ml zu und liest den Stromfluß jeweils nach 1,5 min nach jeder Zugabe bei einem Potential von —0,84 bis —1,00 Volt gegen die gesätt. Kalomelelektrode ab. Man kann auf einen Gelatinezusatz verzichten. Der Äquivalenzpunkt wird auf bekannte Weise graphisch aus dem Schnittpunkt der beiden erhaltenen Geraden ermittelt. — *Zur getrennten Bestimmung des säurelöslichen und säureunlöslichen Zirkoniums* versetzt man 2,0 oder 3,0 g Probe (für Zr-Gehalte von 0,6 bzw. 0,3% Zr) im Eisbad mit eisgekühlten 150 ml Salzsäure (1 + 1), filtriert nach Aufhören der Gasentwicklung, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser, füllt das Filtrat auf 250 ml auf und bestimmt in einer Abnahme von 50 ml das säurelösliche Zr wie oben beschrieben. Der Rückstand wird geglüht und mit 1 g $KHSO_4$ geschmolzen. Die Schmelze wird in 50 ml 10%iger Schwefelsäure gelöst. Die Lösung dient zur Bestimmung des säureunlöslichen Zirkoniums nach obigem Verfahren.

K. Brodersen

Zur flammenphotometrischen Bestimmung von Natrium in Reinaluminium stellte Sh. Ikeda[3] Untersuchungen über die besten Untersuchungsbedingungen an. Die Lösung der Metallprobe in Salzsäure wurde versprüht und die Intensität der Lichtemission bei 589 mμ im Beckman-Spektralphotometer, Modell DU, Spaltbreite 0,2 mm, mit Flammenzusatzgerät 9200 gemessen. Nach den Versuchsergebnissen liegen die günstigsten Gasdrucke für Sauerstoff bei 1,76 kg/cm², für Wasserstoff bei 0,106—0,088 kg/cm². Die Änderung der Aluminiumkonzentration im Bereich 1,2—1,6 g Al/100 ml beeinflußt die Natriumbestimmung nicht. Die zulässigen Säurekonzentrationen sind für Salzsäure bis zu 0,4 n, Salpetersäure 0,7 n, Schwefelsäure 0,3 n. Bis zu einer Konzentration von etwa 1,2 μg Na/ml besteht ausgezeichnete Proportionalität zwischen der Konzentration und der Intensität der Lichtemission. Von Fremdmetallen stört Kalium am meisten. Die höchstzulässigen Mengen sind bei der Bestimmung von 0,1, 0,5 bzw. 1,5 μg Na/ml 3, 10 bzw. 25 μg K. Von Ca, Fe, Cu, Mg, Ba stören auch größere Mengen nicht. — 0,01—0,001% Na können genau erfaßt werden.

H. Kurtenacker

---

[1] Analyt. Chemistry **28**, 251—252 (1956). Univ. Ann Arbor, Michigan, u. The Upjohn Co, Kalamazoo, Mich. (USA).

[2] Olson, E. C., and P. J. Elving: Analyt. Chemistry **26**, 1747 (1954); vgl. diese Z. **149**, 156 (1956).

[3] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **7**, 29—34 (1955). Res. Inst. Iron Steel and other Metals.

Zur polarographischen Bestimmung von Eisen und Kupfer in Rein- und in Reinst-Aluminium (99,9—99,99%) gibt R. Neumann[1] folgende *Arbeitsvorschrift* an: 3 g Aluminium werden mit 50 ml Wasser und 35 ml konz. Salzsäure übergossen und unter Zudecken mit einem Uhrglas gelöst. Die Lösung wird erforderlichenfalls auf etwa 80 ml gebracht, mit 0,5 ml gesättigtem Bromwasser versetzt und zugedeckt 5 min neben einer Heizplatte gehalten. Dann wird bis auf 40 ml (für Zn-Bestimmungen auf 35 ml) eingedampft. Die Lösung wird nach Zusatz von 2,5 ml 2%iger Gelatinelösung (2 ml konz. Salzsäure in 250 ml enthaltend) auf 50 ml aufgefüllt. 10 ml der Lösung werden nun mit Kohlendioxyd 5 min lang durchperlt und unmittelbar in Kohlendioxydatmosphäre polarographiert. Die Auswertung ist erleichtert (Grundstrom!), wenn unter das Analysenpolarogramm ein zweites einer weiteren, mit 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid reduzierten Probe gesetzt wird. Für die Bestimmung des Kupfers wird seine 2. Stufe ausgewertet. Ihre mit 0,9 multiplizierte Höhe wird von der ersten Stufe als einer Cu-Fe-Doppelstufe zur Feststellung des Eisengehaltes abgezogen. Höhen von 1 mm sollen noch gut auswertbar sein. Es wird ohne Kompensation des Kapazitätsstroms gearbeitet, so daß dessen Einfluß unberücksichtigt bleibt. K. Cruse

Die photometrische Bestimmung von Kupfer in Aluminium und Blei-Zinn-Loten mit Neocuproin führen J. W. Fulton und J. Hastings[2] durch Absorptionsmessungen des mit Chloroform extrahierten Cu^{I}-Komplexes bei 454 mμ durch. Für Konzentrationen zwischen 0.002 und 1% Cu in Aluminium bzw. 0.004 und 0,4% Cu in Blei-Zinnloten ist die Methode genau und die Absorption gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz. — *Bestimmung von Cu in Blei-Zinnloten.* 0,500 g Legierung werden in 25 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure gelöst und nach beendeter Reaktion tropfenweise bis zur Bildung einer klaren Lösung mit Brom-Bromwasserstoffsäuremischung (20 ml Br + 180 ml 48%ige HBr-Lösung) versetzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 100 ml, entnimmt einen aliquoten Teil mit 0.04 bis 0,20 mg Cu und verdünnt diesen auf 50 ml mit Wasser. Nach Zugabe von 5 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 10 ml Na-Citratlösung (75 g in 250 ml Wasser) stellt man einen p_H-Wert zwischen 4 und 6 ein und vermischt mit 10 ml 0,1%iger Neocuproinlösung (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin) in Alkohol. Den Komplex extrahiert man durch 30 min langes Schütteln mit einmal 10 ml und einmal 6 ml Chloroform und Nachspülen mit jeweils 2 mal 1 ml Chloroform. Nach Auffüllen der Chloroformextrakte mit Alkohol auf 50 ml mißt man die Absorption bei 454 mμ gegen eine Lösung von Alkohol-Chloroform (3 : 2). Die Durchführung einer Blindprobe wird empfohlen. — *Verfahren zur Bestimmung von Cu in Aluminium.* 0,500 g Al werden in 5 ml Salzsäure (1 : 1) und wenig Salpetersäure gelöst und eingedampft. Nach Zugabe von sehr wenig Salpetersäure und 2 ml Flußsäure löst man vorhandenes Silicium durch Erhitzen. Dann wird verdünnt, notfalls filtriert und gut mit heißem Wasser und verdünnter Salzsäure (1 : 20) gewaschen. Nach Auffüllen wird in einem aliquoten Teil mit 0,04—0,2 mg Cu der Komplex mit Neocuproin, wie oben beschrieben, erzeugt. Hildegard Pluskal

Zur Bestimmung von Zink in Aluminiumlegierungen wird von K. Kodama und T. Kanie[3] das von Ch. C. Miller und J. A. Hunter[4] wie auch von R. M. Rush und J. H. Yoe[5] angegebene Verfahren der Abtrennung des Zinks vom Aluminium durch

[1] Z. anorg. allg. Chem. **279**, 234—240 (1955). VEB Leichtmetallwerk Rackwitz.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 174—175 (1956). General Electric Co., Pittsfield, Mass.

[3] Jap. Analyst. **4**, 627—629 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Municipal Industrial Res. Inst. Nagoya (Japan).

[4] Analyst **79**, 483 (1954); vgl. diese Z. **147**, 77 (1955).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 1345 (1954); vgl. diese Z. **145**, 47 (1955).

Gebrauch von Anionenaustauschern angewendet. Das Zink wird aus einer Lösung, die etwa 2 n an Salzsäure ist, von Amberlite IRA-410 (Cl-Form) adsorbiert, anschließend mit 0,1 n Salpetersäure vollständig ausgewaschen und komplexometrisch bestimmt. Legierungen, die größere Mengen Blei und Silicium enthalten, werden vorher mit Schwefelsäure eingedampft, verdünnt und filtriert. Im Filtrat werden die SO_4^{--}-Ionen gegen Cl^--Ionen ausgetauscht, indem man es durch eine Amberlite IR-120-Säule (NH_4-Form) fließen läßt und dann mit 2 n Salzsäure eluiert. K. Machner

Eine besonders genaue photometrische Methode der Vanadiumbestimmung in Vanadium-Aluminiumlegierungen geben M. Q. Freeland und J. S. Fritz[1] an. Für präzise Messungen sind Küvetten erforderlich, die in ihren optischen Eigenschaften exakt übereinstimmen. Ist dies nicht der Fall, muß man Korrekturen am Lambert-Beerschen Gesetz anbringen, die Unterschiede in der Schichtdicke (vgl. C. F. Hiskey[2]) und der Durchlässigkeit der Küvetten (Absorption und Reflexion der Wände) berücksichtigen. Gemessen wird der Peroxyd-Vanadinkomplex bei 460 mμ mit dem Beckman DU-Gerät (spannungsstabilisiert) und *vier* 1 cm-Küvetten. — *Ausführung.* Zur Probe, die 2—5 mg V enthalten soll, gibt man 1 ml H_2O und 2 ml konz. Perchlorsäure und erhitzt bis zum Rauchen (eventuell wiederholen). Die Lösung wird in ein 25 ml-Meßkölbchen übergeführt; man fügt 3 ml konz. Perchlorsäure zu, verdünnt mit H_2O, versetzt mit 1 ml 5%igem Wasserstoffperoxyd, schüttelt und füllt zur Marke auf. - Zur Bereitung einer Standard-Vanadinlösung löst man 1,8 g reinstes V_2O_5 in 800 ml 25%iger Perchlorsäure und verdünnt auf 1 l. Durch sorgfältiges Abwiegen der erforderlichen Mengen Standardlösung in 25 ml-Kolben erhält man Standardvergleichslösungen. Man bringt auf insgesamt 5 ml $HClO_4$, fügt etwa soviel $Al(ClO_4)_3$ aus einer Vorratslösung (2 mg Al/ml) zu, wie dem Al-Gehalt der Probe entspricht, verdünnt etwas, setzt 1 ml 5%ige Wasserstoffperoxydlösung zu, schüttelt und bringt auf 25 ml. Die Vergleichsstandards sollen jeweils 0,5—1,5 mg V weniger enthalten als jede Probe (differentialphotometrische Messung). Deshalb bestimmt man die ungefähre Konzentration vorher durch Messung gegen Wasser. Darauf bringt man die Vergleichslösung in Küvette Nr. 1 und mißt dagegen alle anfallenden Proben in den übrigen 3 Küvetten. Der Vanadiumgehalt wird aus der nachstehenden Beziehung berechnet:

$$\% \text{ V} = \frac{100{,}0}{S} \times \frac{(\log R + \log P_1/P_2 + K' \cdot C_1)}{K'\,\beta'}.$$

Darin ist S die Einwaage in Milligramm, P_1 ist 100,0%, P_2 die angezeigte Durchlässigkeit (%), C_1 die Konzentration der Vergleichslösung und K' der Extinktionskoeffizient. $\beta' = b_n/b_1$, d. h. das Verhältnis der optischen Weglängen des jeweils verwendeten Küvettenpaares, wobei Küvette Nr. 1 immer die Vergleichslösung enthält. Es errechnet sich aus: $\beta' = tg\,\alpha/K' + 1$, d. h. aus der Neigung der Geraden im Diagramm $\log 100/P$ gegen Konzentration (Abszisse). R ist analog das Verhältnis der Durchlässigkeiten und errechnet sich aus: $\log R = K' C_1 (\beta' - 1) - \log (P_1/P_2')$. Die erforderlichen Werte gewinnt man, wenn man obige Vergleichslösung in den Küvetten gegeneinander mißt. — Das Verfahren ist ganz allgemein anwendbar. Die Genauigkeit im Falle von Vanadium ist bei synthetischen Lösungen mit $\pm 0{,}1\%$ angegeben. Die Reproduzierbarkeit liegt bei den Analysen innerhalb $\pm 0{,}2\%$. Der Einfluß von Aluminium ist gering. Andere Störungen sind nicht verzeichnet. Für eingehende Unterrichtung sei auf das Original verwiesen.

H. Specker

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1737—1741 (1955). State College, Ames, Iowa (USA).
[2] Analyt. Chemistry **21**, 1440 (1949); vgl. diese Z. **135**, 354 (1952).

Zur Bestimmung von Wismutspuren in Blei und Kupfer lösen D. T. Englis und B. B. Burnett[1] die Metalle in Salpetersäure, entfernen die Hauptmenge des Bleis als Chlorid, das Kupfer als Tetramminkomplex, adsorbieren das Wismut an feinverteilter Kieselsäure und bestimmen es colorimetrisch als gelben Wismutjodidkomplex. — *Ausführung. Bestimmung in Blei.* 20 g Blei löst man in einer Mischung von 25 ml konz. Salpetersäure und 50 ml Wasser, setzt 30 ml konz. Salzsäure hinzu, kühlt auf 0—5° C, filtriert das ausgeschiedene Bleichlorid ab, wäscht es dreimal mit kalter Salzsäure (1 : 1), vereinigt das erste Filtrat mit den Waschlösungen, gibt 20 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung dazu und neutralisiert mit Ätznatronplätzchen. Nach dem Abkühlen stellt man den p_H-Wert auf 6,0—6,25, fügt 2,5 g (falls das Blei weniger als 0,0005% Bi enthält, genügt 1 g) feinverteilte Kieselgur (Celite, Super Cel) hinzu, rührt gut durch und läßt unter wiederholtem Umrühren 1 Std stehen. Danach filtriert man die Kieselgur ab und wäscht sie dreimal mit Wasser. Das adsorbierte Wismut löst man mit 12,5 ml heißer Schwefelsäure (1 : 20) unter Nachwaschen mit Wasser heraus, versetzt das Eluat mit 1 ml 30%iger unterphosphoriger Säure (um oxydierende Substanzen, welche aus Kaliumjodid störendes Jod freimachen würden, zu reduzieren) und 0,375 g Kaliumjodid, verdünnt auf 25 ml, filtriert notfalls durch ein Glassinterfilter (Filtrierpapier würde den Bi-Jodkomplex teilweise adsorbieren) und mißt die Absorption bei 460 mμ. — *Bestimmung in Kupfer und Kupferlegierungen.* 2 g Kupfer- oder Messingspäne löst man in 20 ml Salpetersäure (1 : 1) (unlösliche Rückstände wie Metazinnsäure schmelzt man mit Kaliumpyrosulfat, laugt die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure aus und vereinigt diese Lösung mit der salpetersauren), verdünnt mit 100 ml Wasser, fügt 5 g Ammoniumchlorid, Ammoniak bis zum p_H-Wert von 9 und 2,5 g (bei weniger als 100 μg Bi nur 1 g) Celite hinzu, läßt 1 Std unter gelegentlichem Umrühren stehen, filtriert auf einem Gooch-Tiegel ab, wäscht mehrmals mit verdünntem Ammoniak (1 : 5) und mit Wasser nach und fährt wie bei der Bestimmung von Bi in Blei fort. — In Blei kann man auf diese Weise noch 0,00005% und in Kupfer noch 0,0005% Wismut erfassen. Zink (in Messing) stört dabei nicht. F. Neumann

Bei der Zinnbestimmung in Löt- und Lagermetallen stellte Ch. Goldberg[2] fest, daß nach der von J. Kinnunen und B. Merikanto[3] mitgeteilten Methode die Auflösung einer Legierung in dem Salzsäure-Wasserstoffperoxydgemisch nicht mehr möglich ist, wenn mehr als 50% Blei vorhanden sind. Anwendung von mäßiger Hitze und Zusatz von $KClO_3$ oder Brom führen zu ungleichmäßigen Ergebnissen. Überdies wird bei hohen Bleigehalten durch den KJ-Zusatz störendes Bleijodid gefällt. Verf. gibt deshalb nachfolgende abgeänderte *Arbeitsvorschrift* an. — *Zinnbestimmung in Lötmetallen.* Man löst 0,2 g Metallspäne mit 20 ml konz. Salzsäure und 30 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung auf, erwärmt kurz, gibt 30 ml Wasser zu und kocht einige Minuten zur Zerstörung des H_2O_2. Dann versetzt man mit 150 ml Wasser, 60 ml konz. Salzsäure und einem Reduktionsmittel, kocht gelinde 20 min lang, verschließt mit einem (Contat-Göckel)-Ventil, das man mit gekühlter, gesättigter $NaHCO_3$-Lösung beschickt und kühlt das Ganze auf wenigstens 10° C ab. Man entfernt das Ventil, gibt einige kleine Stücke Marmor und etwas Stärkelösung zu und titriert sofort mit eingestellter Jodlösung. — *Zinn-Zinklegierungen* können nach der ursprünglichen Methode von Kinnunen und Merikanto[3] untersucht werden, wobei man den Zusatz von Thiocyanat und Jodid unterläßt. — *Lagermetalle und Hartzinn* behandelt man wie Lötmetalle, sofern der Kupfergehalt kleiner

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 574—587 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[2] Chemist-Analyst **44**, 103 (1955). New England Smelting Works, West Springfield, Mass. (USA).

[3] Chemist-Analyst **41**, 4 (1952); vgl. diese Z. **139**, 149 (1953).

als 3% ist; andernfalls muß das Kupfer vor der Reduktion nach J. SILBERSTEIN[1] mit rotem Phosphor entfernt werden. — *Zinnhaltige Schlacken*, die nur noch Kupfer enthalten, werden nach dem ursprünglichen Verfahren[2] untersucht.

F. SCHÄRTL

Eine photometrische Methode zur Borbestimmung in Titan und dessen Legierungen beschreiben R. C. CALKINS und V. A. STENGER[3]. Man trennt das Titan als Peroxytitan(IV)-komplex mit einem Ionenaustauscher ab und bestimmt das Bor im neutralisierten und eingedampften Rückstand der titanfreien Lösung nach der bekannten Carminsäuremethode[4]. Vanadium stört die Bestimmung. Die Störung ist aber zu vernachlässigen, wenn die Legierung weniger als 0,3% Vanadium neben 0,005—0,10% Bor enthält oder wenn der Vanadiumgehalt nicht mehr als 10mal größer ist als der Borgehalt. Die Genauigkeit der Borbestimmung beträgt je nach der Bormenge 2—5%. Die Borbestimmung wird nicht gestört durch: Cr, Al, Zr, Ni, Fe, W, Ta und Si. — *Ausführung.* Man löst 1 g der Probe in CO_2-Atmosphäre (Zusatz von Trockeneis) in 10 ml Schwefelsäure 1 : 4, indem man 5—6 Std lang am Rückfluß kocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd und 5 ml Wasser, füllt auf 50 ml auf, nachdem man von etwa gebildetem Titandioxyd vorsichtig abdekantiert hat, und bringt 10 ml der Lösung auf eine Kationenaustauschersäule, die mit 100 ml einer Lösung vorbehandelt wird, die 2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd und 1 ml Schwefelsäure (1 : 4) enthält. Man wäscht mit 2 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd und 18 ml Wasser nach, dann mit der oben beschriebenen Vorbehandlungslösung, bis 100 ml Eluat gesammelt sind. Die Tropfgeschwindigkeit soll 1 Tropfen in 2 sec betragen. Einen aliquoten Teil des Eluats, der 2—20 μg Bor enthält, versetzt man in einem Platintiegel tropfenweise mit 1 ml 5n Natronlauge und dampft bei immerwährend basischer Lösung ein. Man trocknet bei 120—140°C und verfährt weiter nach der Carminsäuremethode[4].

K. BRODERSEN

Eine Apparatur zur Bestimmung von Stickstoff in Titaniummetall nach der KJELDAHL-Dampfdestillationsmethode wird von T. SOMIYA, K. MOMOKI und I. KAWASHIMA[5] beschrieben. Mit dieser verbesserten Apparatur kann eine Destillation innerhalb von 10 min durchgeführt werden. Die Genauigkeit beträgt für 0,03% N_2 ± 0,0002% und für 0,003% N_2 ± 0,0004%. H. PLUSKAL

Die Bestimmung von Zirkonium in seinen binären Legierungen mit Niob und Tantal kann nach G. W. C. MILNER und J. W. EDWARDS[6] durchgeführt werden, indem man zunächst den größten Teil von Niob und Tantal mit Hexon (Methylisobutylketon) aus Flußsäure-Schwefelsäurelösung extrahiert[7]. Von dem Rest an Nb und Ta trennt man Zr durch Fällung mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd. Der Niederschlag wird dann in Salzsäure gelöst und das Zirkonium in der Lösung

---

[1] Chemist-Analyst **19**, Nr. 2, 14 (1930); vgl. diese Z. **87**, 226 (1932).

[2] Chemist-Analyst **41**, 4 (1952); vgl. diese Z. **139**, 149 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 399—402 (1956). Dow Chemical Co., Midland, Mich.

[4] HATCHER, J. T., and L. V. WILCOX: Analyt. Chemistry **22**, 567 (1950); W. C. SMITH, A. J. GOUDIE and J. N. SIVERTSON: Analyt. Chemistry **27**, 295 (1955); vgl. diese Z. **134**, 61 (1951/52); **148**, 463 (1955/56).

[5] Jap. Analyst **4**, 440—442 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Tokyo u. Yokohama Nation. Univ. (Japan).

[6] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 230—234 (1955). Atomic Energy Res. Establish., Harwell, Berks. (England).

[7] MILNER, G. W. C., G. A. BARNETT und A. A. SMALES: Analyst **80**, 380 (1955); vgl. diese Z. **149**, 434 (1956).

komplexometrisch titriert. — *Ausführung.* In einer Pt-Schale wird die 5—100 mg Zr enthaltende Menge der Legierung mit 20 ml Salpetersäure (1:1) langsam erwärmt, tropfenweise mit 40%iger Flußsäure und anschließend mit 15 ml Schwefelsäure (1:1) versetzt und bis zur Bildung dicker Dämpfe eingedampft. Nach dem Abkühlen fügt man 10 ml 40%ige Flußsäure zu und überführt die Lösung mit Hilfe von 7,5 ml 10%iger Schwefelsäure in einen Polyäthylenscheidetrichter, in dem die Hauptmenge Nb und Ta durch 5 min langes Schütteln mit 25 ml Hexon beseitigt wird. Nach Auswaschen des Hexons durch 10 ml Waschflüssigkeit (334 ml konz. Schwefelsäure + 435 ml 40%ige Flußsäure im Liter) dampft man die wäßrige Lösung fast bis zur Nebelbildung ein, versetzt zur Oxydation organischer Substanz tropfenweise mit Salpetersäure und dampft nach Auftreten von SO_3-Nebeln noch weitere 10 min ein. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser auf 100 ml macht man in einem eisgekühlten Zentrifugenglas mit Ammoniak gegen Lackmus alkalisch. Dann fügt man 5 ml Perhydrol zu (bei Gegenwart von Ta bei 30° C), rührt 5 min, zentrifugiert und wäscht den Niederschlag durch Dekantieren mit 2%iger NH_4Cl-Lösung, wobei man die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter gießt. Nb und Ta bleiben als Peroxykomplexe in Lösung. Der Niederschlag wird in 20 ml heißer Salzsäure (1:1) gelöst und das Filter mit heißer Salzsäure ausgewaschen. Nach 10 min heftigen Siedens läßt man abkühlen, versetzt mit einem Überschuß an eingestellter 0,001 m Komplexonlösung (37,23 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat/Liter) und 3 g Ammoniumacetat und stellt p_H 5—6 ein. Man kocht 2 min, versetzt nach dem Abkühlen mit 0,2 g Salicylsäure und titriert mit 0,100 m oder verdünnterer $FeCl_3$-Lösung bis zur ersten beständigen Braunfärbung. — Zr wurde bei einem 10fachen Nb- und 100fachen Ta-Überschuß mit einem Fehler $< 1\%$ wiedergefunden. Höhere Nb-Gehalte verursachen etwas höhere Fehler.

Hildegard Pluskal

Zur colorimetrischen Eisenbestimmung im Nickelmetall benutzt S. Yokosuka[1] das 2,2′-Dipyridyl. Das Eisen wird gemeinsam mit einer kleinen Menge zugesetztem Aluminium durch Ammoniak ausgefällt, wobei das ausfallende Aluminiumhydroxyd als Sammler dient. Die untere Bestimmungsgrenze wird mit 0,0005% Fe angegeben und kann auf 0,0001% gesenkt werden, wenn die Einwaage auf 5 g erhöht wird. Als Analysenfehler wird 5% angegeben. Ferner werden statistische Vergleiche mit Analysenergebnissen aus gebohrtem und gehobeltem Probematerial angestellt. Die letztere Probenahme unter Benutzung eines Igetalloy-Hobelstahles ergibt bessere Resultate, da sich beim Bohren die Proben durch größeren Abrieb des Bohrers mehr mit Eisen verunreinigen. H. Pohl

Eisen, Stahl. *Über die Rückstandsanalyse von Roheisen und Gußeisen* berichten A. Wittmoser u. Mitarb.[2,3] in zwei ausführlichen Abhandlungen. Die erste Abhandlung betrifft die elektrolytische Isolierung der Rückstände. Das für Stähle entwickelte Verfahren von P. Klinger und W. Koch[4] kann wegen des wesentlich höheren Kohlenstoffgehaltes von Roheisen und Gußeisen nicht ohne weiteres auf diese Legierungen übertragen werden. Graphit und besonders Zementit bewirken eine starke Verflechtung der Isolate mit dem übrigen Probengut und verhindern dadurch eine quantitative Isolierung. Nach den Versuchen der Verff. können die Schwierigkeiten

[1] Jap. Analyst **4**, 509—512 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Bessi Mine Office, Sumimoto Metal Mining Co., Ltd. (Japan).

[2] Wittmoser, A., und H. Bockshammer: Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 319—328 (1955). Eisenwerke Gelsenkirchen A.G.

[3] Wittmoser, A., und W.-D. Gras: Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 379—388 (1955).

[4] Klinger, P., und W. Koch: Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Düsseldorf 1949.

beseitigt werden, wenn man nicht nur einen Teil der Probe, sondern das gesamte Material elektrolysiert. Man gibt der zu untersuchenden Legierung die Form einer Scheibe von 40 mm ⌀ und 1 mm Dicke, überzieht die Scheibe auf ihrer Rückseite galvanisch mit einem edleren Metall (Legierung aus 4 Teilen Nickel und 1 Teil Kobalt) und elektrolysiert in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung: 5%ige Natriumcitratlösung mit einem Zusatz von 0,025% Dibenzylsulfoxyd (Sparbeize), 0,05% Sulfolat (Netzmittel) und 0,1% Natriumfluorid. Die Zusätze verhindern den kanalfraßartigen Angriff der Probenoberfläche. Die Kathode ist ebenso wie die Anode eine Scheibe, aber von größerem Durchmesser (90 mm). Der Abstand der beiden Elektroden beträgt 120 mm, elektrolysiert wird mit einer Badspannung von 2,5 V und einer Stromdichte von 1 A/cm². Die Isolate stellen ein Gemenge von Graphit und Zementit dar. Die anderen Gefügebestandteile wie Oxyde, Sulfide usw. betragen meist weniger als 1% des Gesamtrückstandes. Wittmoser und Gras[1] schlagen zur schonenden Durchführung der Trennung vor, den Zementit durch *Magnetscheidung* abzusondern, während der *Kohlenstoff durch Flotation* von den Oxyden entfernt werden kann. Die Anwendbarkeit dieser Verfahren wird an synthetischen Mischungen gezeigt. — Die weitere Trennung der Oxyde in ihre Gefügebestandteile, sowie die quantitative Gewinnung des Zementits sollen später beschrieben werden. H. Kurtenacker

Die spektrochemische Analyse mit der „Universal Source Unit I" und die Bestimmung von *kleinen Gehalten von Silicium in Eisen und Stahl* behandeln J. Kashima und K. Yasuda[2]. Sie beschreiben eine elektronische Zündmethode für Entladungskreise ähnlich der „Multisource Unit" bzw. der B. F. N. „General Purpose Unit", die über Thyratrons und Hilfsfunkenstrecke eine reproduzierbare und frei einstellbare Entladung liefert. Das Gerät wird angewandt zur *Siliciumbestimmung in Eisen und Stahl* mit Hilfe der Si-Linie 2881,6 und mit der Fe II-Linie 2880,8 als Bezugslinie. Über einen Konzentrationsbereich von 0,004% bis 1% Si in Fe bzw. Stahl ergibt sich eine lineare Eichkurve, die sich nach Angabe der Verff. auch ohne Anzeichen von Selbstabsorption noch bis zu Gehalten oberhalb von 1% verlängern läßt. Oscillogramme des Stromverlaufes zeigen, daß die Entladungen hoch- bis mittelfrequente Lichtbögen sind, deren Dämpfung vom überkritischen bis zum unterdämpften Zustand bei etwa 5 Teilentladungen variiert werden kann. Die Spitzenströme liegen dabei zwischen 10 und 120 A.

J. van Calker

Zur polarographischen Bestimmung von Zinn in Stahl und anderen Produkten der Eisenmetallurgie verwendet J. Migeon[3] folgende Methode: 1—2 g Probe werden mit 30 ml Salzsäure 1 : 1 und einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd gelöst, anschließend nach Zugabe von 15 ml reinster Überchlorsäure (D 1,61) im Kohlendioxydstrom destilliert. Bei Auftreten von Überchlorsäuredämpfen wird die Destillation unterbrochen und nach Zugabe von 10 ml konz. Salzsäure wieder fortgesetzt. Diese Operation wird noch viermal wiederholt, so daß 50 ml konz. Salzsäure verbraucht werden und schließlich bei der Destillationstemperatur bis zu ungefähr 200° C noch etwa 10 ml Rückstand bleiben. Das Destillat wird mit 10 ml 40%iger Natronlauge versetzt und auf 5 ml eingeengt. Nach Zugabe von 50 ml Überchlorsäure wird auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml hiervon werden wie üblich polarographiert. Zur Auswertung wird mit dem Polarogramm einer mit bekannter Menge versetzten Probe (10—20 μg Sn) dieser Lösung verglichen. — Bei dieser der Polaro-

[1] Wittmoser, A., und W. D. Gras: Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 379—388, (1955).

[2] Jap. Analyst **4**, 427—431 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). The Castings Res. Lab., Univ. Waseda (Japan).

[3] Chim. analytique **37**, 416—421 (1955). Irsid, St. Germain-en-Laye (Frankreich).

graphie vorgeschalteten Destillation wird Zinn auch von Ni, Cr und Mo, vor allem auch von As, das in doppelter Menge zugegen sein kann, einwandfrei getrennt.

K. Cruse

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode von Vanadium in Eisensand mit Diphenylaminsulfonat beschreiben Sh. Hirano und T. Fukasawa[1]. Man löst 0,1 g des zu untersuchenden Eisensandes in 15 ml Phosphorsäure, fügt 40 ml Schwefelsäure (1 : 1) zu, versetzt wenn nötig mit soviel Eisen(III)-sulfat, daß die Lösung 0,05—0,5 g Eisen enthält, oxydiert das Vanadin, gibt 2 ml 0,05%iger Diphenylaminsulfonatlösung zu, füllt auf 100 ml auf und colorimetriert bei 580 mμ. Die Eichkurve folgt dem Beerschen Gesetz bis zu einem Gehalt von 350 μg Vanadin in 100 ml. Die Färbung der Lösung ist bei niedrigeren Säurekonzentrationen an Schwefel- und Phosphorsäure, sowie bei Abwesenheit von Eisen instabil.

K. Brodersen

Zur quantitativen spektralphotometrischen Bestimmung von Niob und Tantal in legierten Stählen benutzen M. Yana, H. Mochizuki, R. Kaziyama und T. Misaki[2] die Lichtabsorption ihrer wäßrig gelösten Pyrogallolkomplexe. Das Absorptionsmaximum des Niobkomplexes liegt bei 380 mμ; die Extinktion ist aber stark p_H-abhängig, und die Blindwertextinktion ist bei dieser Wellenlänge relativ hoch. Deshalb mißt man bei 430 mμ; hier sind die Meßwerte bei p_H 6,5—7,5 konstant. Bei höherer Acidität fallen sie rasch ab. Im gleichen Spektralbereich absorbieren bei p_H 7 Wolfram, Titan, Molybdän und Eisen merklich. Wolfram wird vor der Bestimmung mit Alkalilauge als lösliches Wolframat abgetrennt. Das Beersche Gesetz ist für Niobkonzentrationen von 0—5 μg Nb/ml erfüllt. — Der Tantalkomplex wird bei p_H 2,1 im Maximum seiner Lichtabsorption bei 400 mμ photometriert. Hier ist das Beersche Gesetz bis zu Konzentrationen von 50 μg Ta/ml erfüllt. Die Extinktionen sind temperaturabhängig. Der Temperaturkoeffizient beträgt bei einer Tantalkonzentration von 10 μg/ml —0,0015/°C. Titan, dessen Pyrogallolkomplex im gleichen Spektralbereich ein starkes Absorptionsband hat, kann gleichzeitig mit Tantal durch Extinktionsmessung bei 430 mμ und 500 mμ bestimmt werden.

H. Specker

Zur Bestimmung von Schwefel in unlegierten Kohlenstoffstählen entfernen R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West[3] nach oxydierendem Lösen das Eisen durch Ausschütteln aus der salzsauren Lösung mit Isoamylacetat. Die Sulfatbestimmung in der zurückbleibenden Lösung erfolgt nach dem früher[4] beschriebenen komplexometrischen Verfahren. — *Ausführung.* Man löst 5 g Stahl mit 0,1 g KNO_3 in einer Mischung von 35 ml konz. Salpetersäure und 25 ml konz. Salzsäure, dampft ein und erhitzt den Rückstand etwa 30 min auf 300° C, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen. Hierauf löst man in 40 ml rauchender Salzsäure unter Erwärmen und gegebenenfalls Zufuhr von HCl-Gas, überführt die Lösung mit Hilfe von 10 ml konz. Salzsäure in einen Schütteltrichter und schüttelt das Eisen durch 200 ml Isoamylacetat aus. Nach Auswaschen der Isoamylacetatschicht mit 20 ml konz. Salzsäure dampft man die sauren Lösungen zur Trockne, hält noch 10 min bei der Trockentemperatur um Kieselsäure unlöslich zu machen, nimmt mit 50 ml Wasser auf, säuert mit 1—2 ml 8 n Salzsäure an und fällt die siedende Lösung mit

[1] Jap. Analyst. **4**, 616—621 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Nagoya (Japan).

[2] Jap. Analyst **4**, 499—505 (1955) [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kawasaki Factory of Nippon Yakin Ko-Gyo Co. Ltd. (Japan).

[3] Analyst (London) **80**, 751—754 (1955). Univ. Birmingham (England).

[4] Belcher, R., D. Gibbons and T. S. West: Chem. and Ind. **1954**, 127; vgl. diese Z. **143**, 210 (1954).

2 ml 20%iger $BaCl_2$-Lösung. Nach 2 Std Stehen wird das gefällte $BaSO_4$ filtriert, mit Wasser gewaschen und trocken gesaugt. Dann löst man den Niederschlag in 0,02 mol Äthylendiamintetraessigsäure, (2facher Überschuß) und 5 ml 9 n NH_3-Lösung, und verfährt weiter wie früher[1] beschrieben. Die Durchführung einer Blindprobe wird empfohlen. 0,006—0,075% S werden mit einem Fehler von 0,001% wiedergefunden. Hildegard Pluskal

Zur photometrischen Bestimmung des Molybdäns im Stahl empfiehlt J. Bünger[2] das Thiocyanat-Zinn(II)-chloridverfahren in einer vereinfachten Form, die es ermöglicht, auf die Fällung oder Abtrennung störender Begleitmetalle zu verzichten. Unter den in der Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen besteht lineare Abhängigkeit zwischen Molybdängehalt und Extinktion bei Gehalten von 0,2% Mo und darüber. Bei Mo-armen Stählen sind bekannte Mengen Molybdän zuzusetzen. Bei Mo-Gehalten über 5% verkleinert man die Einwaagen. W, V, Cu stören die Mo-Bestimmung nicht oder nur in zu vernachlässigendem Betrage, für hohe Co-Gehalte bei gleichzeitig niedrigen Mo-Gehalten sind Korrekturen anzubringen. Bei Stählen mit hohem Carbidgehalt muß auf völlige Zerstörung der Carbide geachtet werden. Eisen(III)-sulfat bewirkt bis zu einer gewissen Mindestmenge, die notfalls zuzugeben ist, eine Farbvertiefung der Lösung, während Phosphorsäure die Farbe in geringem Maße aufhellt. Salpetersäure stabilisiert die Farbe, Schwefelsäure ohne Anwesenheit von Salpetersäure hat eine ungünstige Wirkung auf Lage und Ausbildung der Extinktionskurven. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst 0,5 g Stahlspäne in genau 30 ml Phosphorschwefelsäure [150 ml Phosphorsäure (D 1,7) + 150 ml Schwefelsäure (D 1,84) im Liter], oxydiert mit Salpetersäure bis zur Zerstörung der Carbide, dampft bis zum beginnenden Rauchen ein und füllt mit Wasser auf 250 ml auf. Schwerlösliche Stähle werden zunächst in einem 1 : 1-Gemisch von Salzsäure (D 1,19) und Salpetersäure (D 1,4) gelöst und dann erst mit der Phosphorschwefelsäure eingedampft. 10 ml der erhaltenen Lösung werden unter Schütteln mit 20 ml eines Gemisches versetzt, das im Liter 100 ml Schwefelsäure (1,84) und 50 ml Salpetersäure (1,4), bei kleinen Mo-Gehalten des Stahls auch 2 mg Mo (als Molybdat) enthält. Dann gibt man der Lösung unter weiterem Schütteln 10 ml 10%iger Ammoniumthiocyanatlösung und 10 ml Zinn(II)-chloridlösung (100 g Salz + 100 ml konz. Salzsäure im Liter) zu und mißt die Extinktion nach 5 min im Pulfrich-Photometer mit Filter S 53 in passender Schichtdicke gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit. A. Kurtenacker

Molybdän in Stahl kann nach R. L. Pecsok und R. M. Parkhurst[3] polarographisch auf mindestens 3% genau bestimmt werden, wenn der Polarographie zur Entfernung störender Ionen eine Behandlung mit Austauscher vorgeschaltet wird. — *Arbeitsvorschrift.* 0,1—0,5 g der Stahlprobe (die doppelte Menge bei < 1% Mo) werden bei Abwesenheit von Wolfram mit 5 ml 6 n Schwefelsäure erwärmt und nach Zugabe von 1 g Ammoniumpersulfat 10 min im Sieden gehalten. Ist Wolfram enthalten, so werden 10 ml der Schwefelsäure verwendet und nach Abklingen der ersten Reaktion 1—2 ml konz. Salpetersäure zugesetzt. Dann wird abgedampft. (Ultrarotlampe). Schließlich werden wiederum 5—10 ml Schwefelsäure zugefügt, so daß alles gelöst wird. Bei besonders großem Wolframgehalt werden 10 g Natriumcitrat und so viel Ätznatron zugesetzt, daß in der Hitze vollständige Lösung erfolgt,

[1] Belcher, R., D. Gibbons and T. S. West: Chem. and Ind. **1954**, 127; vgl. diese Z. **143**, 210 (1954).

[2] Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 333—335 (1955). Edelstahlwerk Schmidt und Clemens, Berghausen, Bez. Köln.

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1920—1923 (1955). Univ. Los Angeles, Calif. (USA).

anschließend wird wieder mit Schwefelsäure angesäuert. Die Lösung wird auf 50 ml verdünnt, mit 0,1 g Natriumhydrogensulfit versetzt, erhitzt, bis kein SO_2 mehr feststellbar ist, mit 7 g Citronensäure und 3 g Natriumcitrat versetzt und auf 100 ml aufgefüllt (p_H 1—2). Zuvor wird — falls erforderlich — von Kieselsäure oder Kohle abfiltriert. 2—3 ml-Portionen der Lösung werden dann auf die Austauschersäule (50 ml-Bürette) aus 20 ml Dowex 50-X 12 (50—100 mesh) auf Glaswolle gegeben. 10 ml des Filtrates werden dann nach Stickstoffbehandlung von + 0,2 bis —0,5 V an der Tropfelektrode (t = 5,55 sec, m = 1,45 mg/sec bei —0,2 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode) polarographiert. Nach Zugabe einer Molybdän-Standardlösung wird abermals polarographiert und die Stufenhöhe ermittelt. Das Polarogramm zeigt zwei sehr gut ausgebildete Stufen, deren Höhen in 10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen der Mo-Konzentration proportional sind und die bei $E_{1/2}$ = —0,070 bzw. —0,430 V liegen. Nitrat und Perchlorat rufen zusätzliche katalytische Stufen hervor. Chlorid stört in größerer Menge. K. Cruse

Für die Bestimmung von Mangan in Ferromangan nach dem Persulfat-Silbernitratverfahren geben H. Gotô und Sh. Watanabe[1] auf Grund einer genauen Untersuchung der Versuchsbedingungen folgende *Arbeitsvorschrift*[2]. Man zersetzt 0,25 g Probe mit 30 ml Salpetersäure (D 1,4) in der Hitze, fügt 10 ml Schwefelsäure (1 : 1) hinzu und dampft bis zum Rauchen der Schwefelsäure ein. Die sich beim folgenden raschen Kühlen ausscheidenden Salze bringt man durch erneutes Erwärmen in Lösung und füllt die Flüssigkeit im Meßkolben auf 500 ml mit Wasser auf. 50 ml dieser Lösung versetzt man mit 40 ml Schwefelsäure (1 : 1), 5 ml 2%iger Silbernitratlösung und 10 ml Phosphorsäure (D 1,7) und verdünnt auf etwa 400 ml. Nach Zugabe von 5 g $(NH_4)_2S_2O_8$, kocht man, bis die anfangs kleinen Gasblasen groß werden. Nach weiteren 2 min Kochen (Zersetzung des Persulfats) kühlt man, versetzt mit 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung (etwa 10 ml Überschuß) und titriert mit 0,1 n Permanganatlösung zurück. — Die erhaltenen Werte unterscheiden sich von den nach der Bismutatmethode erhaltenen um 0,1—0,2% Mn bei einem Gehalt von 75—77% Mn. Die maximalen Abweichungen bei Parallelbestimmungen betragen 0,2—0,4%. H. Kurtenacker

Zur colorimetrischen Bestimmung von Nickel, Chrom und Molybdän im Stahl geben J. Winning und S. Miller[3] einfache, rasch auszuführende Vorschriften, bei denen nur billige, leicht zugängliche Chemikalien zur Anwendung kommen. Die Ablesungen erfolgen im Spekker-Absorptiometer. — *Chrombestimmung.* Man löst 1 g in 40 ml „Spekker"-Säure (150 ml Schwefelsäure + 150 ml Phosphorsäure im Liter) und einigen Tropfen Salpetersäure in einem 350 ml-Erlenmeyer-Kolben, raucht ab, fügt ggf. noch etwas Salzsäure zu, bis alles gelöst ist, verdünnt auf 100 ml, fügt gesättigte Kaliumpermanganatlösung bis zur Rosafärbung zu, kocht, hält mit weiteren Permanganatzugaben rosafarben, fügt 2 „Analoid"-Pastillen (je 0,75 g Ammoniumpersulfat) und 2—4 Tropfen konz. Salzsäure zu, läßt nach 1 min Kochen abkühlen, verdünnt auf 200 ml und colorimetriert in 2 cm-Zellen das Chrom mit dem Violettfilter Nr. 601 gegen eine gleichbehandelte Cr-freie Eisenlösung. Als Lichtquelle wird eine Quecksilberdampflampe verwendet. — *Nickelbestimmung.* Man verdünnt 100 ml der oben erhaltenen Lösung (0,5 g Probe) auf 250 ml, entnimmt 10 ml, be-

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **7**, 17—22 (1955); Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals.

[2] Über die Manganbestimmung in Eisen und Stahl siehe H. Gotô und Sh. Watanabe, Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **6**, 1 (1954); vgl. diese Z. **149**, 441 (1956).

[3] Metallurgia (Manchester) **53**, 50—52 (1956). Albion Motors, Ltd., Glasgow (Engl.)

handelt wie üblich mit ammoniakalischer Dimethylglyoximlösung unter Zusatz von Jodlösung und colorimetriert mit dem Grünfilter Nr. 604 gegen eine Nickellösung bekannten Gehaltes, die ebenso behandelt wurde. — *Molybdänbestimmung.* In 2 Meßkolben von 100 ml Inhalt gibt man je 20 ml Probelösung und nacheinander je 10 ml 50%ige Schwefelsäure, 10%ige Kaliumbromidlösung, 10%ige Kaliumrhodanidlösung, und 10%ige Zinn(II)-chloridlösung, die 5%ig an Salzsäure ist. Die Vergleichslösung enthält alle Lösungen außer der Kaliumrhodanidlösung. Man füllt in beiden Meßkolben zur Marke auf und colorimetriert nach 5 min in 4 cm-Zellen mit dem Grünfilter Nr. 604. K. Brodersen

Zur polarographischen Bestimmung von Wolfram in Erzen mit 0,001 bis 0.1% WO_3 verfährt D. L. Love[1] in folgender Weise: 10 g Erz werden in der Hitze mit 50 ml konz. Salpetersäure 1 Std extrahiert. Man filtriert dann durch eine Glasfritte, wäscht 5mal mit heißem Wasser, extrahiert den Rückstand 2 Std mit 250 ml konz. Salzsäure bei 80° C, filtriert wieder durch die zuerst benutzte Glasfritte und wäscht 5mal mit Salzsäure 1 : 1. Filtrat und Waschlösung werden auf 15 ml eingeengt, mit 10 ml konstant siedender Salzsäure gesammelt und schließlich im Kölbchen zu 30 ml ergänzt. Die Lösung wird nach Durchleiten von Stickstoff (10 min) von —0,4 bis —0,8 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode polarographiert (t = 4.62 sec, m = 1.31 mg sec bei 63 cm Hg-Säule). Störende Ionen sind durch die Vorbehandlung mit Salpetersäure entfernt. Bei Gehalten zwischen 0.004 und 0.06% WO_3 sind die Ergebnisse vorzüglich reproduzierbar. Der Fehler liegt bei 1—2%. K. Cruse

Zum Aufschluß von Eisenerzen verwenden Ch. A. Goetz und E. P. Wadsworth jr.[2] ein Gemisch aus Perchlorsäure und Phosphorsäure, das fast alle Eisenerze innerhalb 10 min löst und daher weit wirksamer ist als die gewöhnlich verwendete Salzsäure. — *Ausführung.* In einem trockenen Erlenmeyer-Kolben werden 0.30—0.35 g der Probe mit 20 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen 72%iger Perchlorsäure und 85%iger Phosphorsäure versetzt und durch vorsichtiges Erhitzen am Rückflußkühler gelöst. Die abgekühlte Lösung wird mit 70 ml Wasser verdünnt und zum Entfernen des Chlors etwa 2 min gekocht. Man kühlt, versetzt mit 30 ml Schwefelsäure (1 : 1) und läßt die Lösung anschließend zur Reduktion des Eisens durch einen Jones-Reduktor mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 50—60 ml/min fließen (falls erforderlich, verwendet man eine Saugflasche). In die Vorlage gibt man etwa 0,2 g Natriumcarbonat, um aus dem Kolben den Luftsauerstoff durch Kohlendioxyd zu verdrängen. Die Säule wird nacheinander jeweils 3mal mit 25 ml Schwefelsäure (1 : 20) und 25 ml destilliertem Wasser ausgewaschen. Die erhaltene Eisen(II)-lösung wird mit 0.1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung (Ferroin als Indicator) oder mit 0.1 n $KMnO_4$-Lösung in üblicher Weise titriert. Um die Bildung von unlöslichem Cer(IV)-phosphat zu verhindern, muß der Kolben während der Titration kräftig geschüttelt werden. Die Maßlösungen werden gegen arsenige Säure bzw. Natriumoxalat eingestellt. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen betragen die Analysenfehler meist nur einige Hundertstel Prozent. Das Verfahren ist auch für Eisenerze mit beträchtlichem Kieselsäuregehalt geeignet. K. Machner

Kleine Phosphorgehalte (0,01—0,14%) in Vanadium(V)-oxyd können nach L. Bloch und R. A. J. Thienpont[3] als Molybdatovanadatophosphorsäure spektralphotometrisch bestimmt werden. Die bei 460 mμ gemessenen Extinktionen der wasserlöslichen gelben Heteropolysäure erfüllen das Beersche Gesetz bei Kon-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1918—1920 (1955). State Univ., University Park, Pa.
[2] Analyt. Chemistry **28**, 375—376 (1956). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).
[3] Chem. Weekbl. **1955**, 919—925 [Holländisch]. N. V. Belgochimie, Gent (Belgien).

zentrationen von 50—700 μg P/100 ml. Sie werden durch beträchtliche Mengen Eisen und durch kleine Arsengehalte (bis 0,2%) nicht beeinflußt, hängen aber vom p_H-Wert, von der Temperatur und von der Vanadat- bzw. Molybdatkonzentration ab. Die Verff. trennen deshalb das gesamte, in der Probe enthaltene Vanadin durch Fällung mit Kupferron ab, extrahieren den Reagensüberschuß mit Chloroform und fällen den Phosphor aus dem Filtrat mit dreiwertigem Eisen. Aus dem Eisen(III)-phosphat wird der Phosphor mit definierten Säure- und Reagenskonzentrationen in die Heteropolysäure übergeführt und photometriert. Das zur Fällung des Vanadiums benutzte Kupferron hinterläßt gefärbte Zersetzungsprodukte, die die Meßergebnisse verfälschen können und deshalb die Verwendung von Blindlösungen als Vergleichsstandards erforderlich machen. Die Reproduzierbarkeit der Methode ist mit $\pm$0,003% P angegeben. — *Arbeitsvorschrift.* Man schlämmt eine Probe von etwa 5 g Vanadium(V)-oxyd mit wenig Wasser an, raucht mit 50 ml Schwefelsäure (1 : 1) ab, verdünnt auf 200 ml und filtriert nach dem Aufkochen in einen 500 ml-Meßkolben. Man kann auch 2 g Probe 15 min lang mit 20 ml Salpetersäure (D 1,4) erwärmen, dann 25 ml Schwefelsäure (1 : 1) hinzugeben, bis zum Rauchen erhitzen, mit 100 ml Wasser aufkochen und in einen 200 ml-Meßkolben filtrieren. Der Rückstand wird verglüht, in einem Platintiegel mit einigen Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) und Fluorwasserstoffsäure abgeraucht und dann mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen. Man nimmt die Schmelze mit Wasser und 5 ml Schwefelsäure (1 : 1) auf und vereinigt die Lösung nach Verdünnen auf 200 ml und Aufkochen mit dem Filtrat. Der Meßkolben wird bis zur Marke aufgefüllt. 50 ml der Probenlösung oxydiert man mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung (kein großer Überschuß!), fällt unter Kühlung auf weniger als 10° C das Vanadium mit 40 ml 6%iger Kupferronlösung, filtriert in eine Saugflasche und wäscht den Niederschlag zweimal mit je 15 ml 2 n Schwefelsäure. Man extrahiert das Filtrat dreimal mit je 10 ml Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte mit 10 ml 2 n Schwefelsäure und vereinigt nach Filtration die wäßrigen Phasen. Nach Zusatz von 10 ml Eisen(III)-lösung (40 g Eisen(III)-ammoniumsulfat + 100 ml 2 n H_2SO_4/l) erhitzt man zum Sieden, fällt das Eisen quantitativ mit Ammoniak, erhitzt noch einmal, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Man löst den Niederschlag in Perchlorsäure (10 ml 70%ige $HClO_4$ + 20 ml H_2O), filtriert die Lösung und versetzt sie mit 10 ml Ammoniumvanadatlösung (2,5 g NH_4VO_3 + 20 ml 70%ige $HClO_4$/l). Danach überführt man sie in einen 100 ml-Meßkolben, kühlt auf 20° C, gibt 10 ml 10%ige Ammoniummolybdatlösung hinzu und füllt bis zur Marke auf. Man photometriert nach 5 min bei 460 mμ gegen eine Blindlösung, die aus phosphorfreiem Vanadium (V)-oxyd hergestellt wurde. — Die Verff. benutzten für ihre optischen Messungen ein Coleman jr.-Spektralphotometer, Modell 6A. Die Streuung der mitgeteilten Ergebnisse ist wesentlich geringer als die von vergleichenden Bestimmungen nach anderen Verfahren (Fällung von Ammoniummolybdatophosphat und anschließende alkalimetrische Titration). H. Specker

Zur Bestimmung des Wassergehaltes von Schwefelsäure, die einige Prozente organischer Substanz enthält, empfiehlt B. Labruyère[1] die potentiometrische Titration mit rauchender Schwefelsäure. Das Verfahren ist eine Umkehrung des Bestimmungsverfahrens von rauchender Schwefelsäure nach J. Šponar[2]. Als Indicatorelektrode dient eine Chloranil-Hydrochloranilelektrode, als Bezugselektrode eine Quecksilber(I)-sulfatelektrode, gefüllt mit 95,5%iger Schwefelsäure. Wenn

[1] Chem. Weekbl. **1955**, 826—827 [Holländisch]. Koninkl. Zwavelzuurfabrieken, v/h Ketjen N. V., Amsterdam.

[2] Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 526 (1951); vgl. diese Z. **137**, 288 (1952/53).

das Wasser an SO_3 gebunden ist, tritt ein Potentialsprung auf. Die Titration soll bei möglichst niedriger Temperatur (11° C) ausgeführt werden, um eine Einwirkung von SO_3 auf die organische Substanz zu vermeiden. Die Einwaage an Säure beträgt 15—20 g; man titriert mit 30%igem Oleum. Die Bürette wird in üblicher Weise gegen Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. Die Resultate sind bei Gehalten von 27—30% H_2O auf etwa 0,3% H_2O reproduzierbar. A. KURTENACKER

Bestimmung des freien Schwefeltrioxyds in Oleum. H. B. VAN DER HEIJDE[1] hat zur Bestimmung des freien Schwefeltrioxyds in Oleum die Methode von J. ŠPONAR[2] ausgebaut, die in einer *direkten potentiometrischen Titration des Trioxyds mit Wasser* besteht. In das mit Heptan als Kühlflüssigkeit temperierte trockene Gefäß nach Abb. 1 werden zunächst je 50 mg Chloranil und Hydrochloranil eingefüllt und 80—100 g Oleum eingewogen. Unter Rühren und mit laufender Kühlung wird dann zunächst mit wenigen Tropfen, dann in Portionen von 0,1—0,2 ml Wasser so langsam titriert, daß die Temperatur der Lösung zwischen 0 und 35° C bleibt und beim Äquivalenzpunkt gerade bei 10° C liegt. Als Indicator dient die an der Chloranilelektrode gegen eine Quecksilbersulfatelektrode in 96%iger Schwefelsäure laufend abgelesene Potentialdifferenz, die den für potentiometrische Messungen üblichen Gang zeigt. Die Methode ist einfach und dabei überraschend genau. Bei einem Gehalt von 20% SO_3 betrug die Standardabweichung 0,07%. K. CRUSE

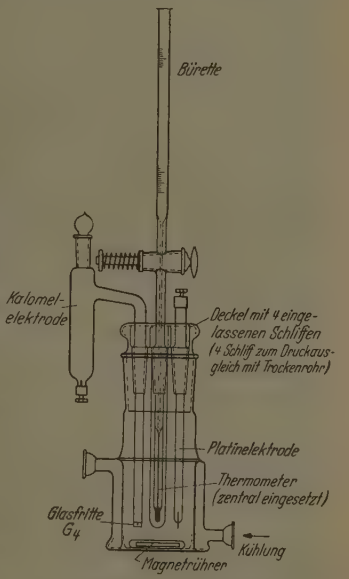


Abb. 1. Titriergefäß zur Bestimmung von SO_3 in Oleum nach VAN DER HEIJDE

Hochmolekulare Stoffe. A. NIEUWENHUIS[3] hat in einer Übersicht die Anwendung der *Chromatographie auf dem Gebiet der hochmolekularen Stoffe* behandelt. Nach chronologischen Entwicklungsangaben werden bisher bekanntgewordene Beispiele der adsorptionschromatographischen, verteilungschromatographischen und papierchromatographischen Analyse von hochmolekularen Stoffen referiert. Schließlich wird auch auf Beispiele zur Elektrochromatographie eingegangen. K. CRUSE

Kautschuk. *Die restlichen Doppelbindungen in cyclisiertem Kautschuk* ermittelt N.V.C. RAO[4] durch Chlorierung mit Phenyljoddichlorid und Bestimmung des Chlorgehaltes im Reaktionsprodukt. Hierzu löst man 1 g trockenen cyclisierten Kautschuk

[1] Chem. Weekbl. **1955**, 823—826 [Holländisch]. Königl. Shell-Laboratorium, Amsterdam (Niederlande).

[2] Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 526 (1951); Chem. Listy **45**, 446 (1951); vgl. diese Z. **137**, 288 (1952/53).

[3] Chem. Weekbl. **1955**, 819—823 [Holländisch].

[4] Makromolekulare Chem. **16**, 198—203 (1955). Nation. Chem. Lab. of India, Poona (Indien).

in 100 g Tetrachlorkohlenstoff, fügt 5 g Phenyljoddichlorid hinzu und kocht 2 Std unter Rückfluß. Durch Eingießen in Äthanol fällt man das Chlorierungsprodukt aus, wäscht mit Äthanol nach, löst in Benzol und fällt mit Methanol. Diese Reinigung durch Auflösen und Fällen wiederholt man 4 mal, läßt im Vakuum bei Raumtemperatur trocknen und bestimmt den Chlorgehalt. — Neben der Addition von Chlor an Doppelbindungen findet unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nur geringfügige (etwa 0,5%) Substitution von Wasserstoff statt.

Vulkanisationsbeschleuniger und Antioxydantien in zusammengesetzten Gummierzeugnissen versuchen M. J. Brock und G. D. Louth[1] nicht wie sonst üblich als solche nachzuweisen, was doch nicht einwandfrei möglich ist, weil sich diese Substanzen meist schon im Fabrikationsgange verändern, sondern sie identifizieren nach deren vollständiger Zersetzung die Spaltstücke und schließen daraus auf die ursprünglichen Verbindungen zurück. Zur Identifizierung der Zersetzungsprodukte bedienen sich Verff. der Röntgenstrahlbrechung nach M. J. Brock und M. J. Hannum[2], der UV-Spektrophotometrie und einiger Farbreaktionen. — *Ausführung.* 15—20 g von dem zu untersuchenden Gummimaterial werden mit einer Mischung von 100 ml Äthanol und 100 ml wäßriger n-Salzsäure 2 Std unter Rückfluß gekocht. Dabei saugt man durch die Flüssigkeit einen Luftstrom, welcher vorher in einer Waschflasche mit 0,5 n alkoholischem Alkali von etwaigen Spuren von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff befreit wird und hinter dem Kochkolben noch durch eine Waschflasche mit 10%iger Kupfersulfatlösung zur Absorption von frisch gebildetem Schwefelwasserstoff und zuletzt durch eine Waschflasche mit 0,2 n alkoholischer Natronlauge zum Abfangen von freigesetztem Schwefelkohlenstoff hindurchgeht. Beim Kochen werden die Antioxydantien und Beschleuniger vollends gespalten, und die Bruchstücke lösen sich in der alkoholisch-wäßrigen Salzsäure. Man filtriert vom Gummirückstand ab und wäscht mit 100 ml Wasser nach. Durch Hinzufügen von 25%iger wäßriger Natronlauge macht man alkalisch und destilliert die flüchtigen Amine in eine Vorlage mit 35 ml 0,5 n-Salzsäure über (Destillatmenge 150 ml). Das Destillat dampft man ein, trocknet den Rückstand bei 110° C und extrahiert daraus mit 2—3 ml Chloroform bei Siedetemperatur das Aminhydrochlorid (ungelöst bleiben Na- und Ammoniumchlorid). Nach dem Verdunsten des Chloroforms identifiziert man das kristallisierte Aminhydrochlorid durch sein Röntgendiagramm. — Den alkalischen Destillationsrückstand verdünnt man mit 50 ml Wasser und isoliert daraus durch Extrahieren die nichtflüchtigen basischen, neutralen und sauren Spaltprodukte. Nach dem Ausschütteln mit Chloroform (Extrakt A) bleiben nur noch saure Anteile (z. B. Thiazole) in der wäßrigen Schicht. Man säuert diese mit Salzsäure an, extrahiert mit Chloroform und identifiziert das darin Gelöste durch UV-Spektrophotometrie oder nach dem Abdampfen des Lösungsmittels durch das Röntgendiagramm. Den Extrakt A schüttelt man mit n Salzsäure durch, wohin die basischen Verbindungen (z. B. Guanidine) übergehen, welche man nach dem Alkalisieren wieder in Chloroformlösung zurückführt, kristallisiert und durch ihre Röntgendiagramme identifiziert. Die im Extrakt A verbliebenen neutralen Amine (Antioxydantien) erkennt man am besten an ihrer charakteristischen UV-Absorption. — Antioxydantien kann man auch durch Farbreaktionen nachweisen. Löst man beispielsweise 1 mg von der basischen Aminfraktion in 5 ml Benzol und fügt 1 ml Zinn(IV)-chloridlösung (14,7 ml rauchendes $SnCl_4$ in 250 ml Benzol) und 3 Tropfen 5 vol-%ige Amylnitritlösung in Benzol hinzu, so zeigt ein roter Niederschlag die Gegenwart von Stabilite

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1575—1580 (1955). The Firestone Tire & Rubber Co., Akron, Ohio (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1374 (1955).

(N,N'-Diphenyläthylendiamin) an. Löst man etwa 1 mg von der neutralen Fraktion in 5 ml Äthylenchlorid und versetzt mit 1 ml Zinn(IV)-chloridlösung und 2 Tropfen Benzotrichlorid, so entstehen je nach dem vorliegenden Amin verschiedene Farbtöne, z. B. ein violettes mit einem Kondensationsprodukt von Aceton und Diphenylamin oder ein gelber mit Mono- und Diheptyldiphenylaminen. — Um zu prüfen, ob beim Kochen der Gummiprobe mit der wäßrig-alkoholischen Salzsäure Schwefelkohlenstoff entstanden war, säuert man 10 ml der alkoholischen Natronlauge aus der letzten Vorlage mit Eisessig schwach an und fügt 5 ml 1%ige Kupfersulfatlösung hinzu. Es entsteht ein gelblichgrüner Niederschlag, welcher auf Zusatz von einigen Tropfen konz. Salpetersäure in reines, gelbes Kupferxanthogenat übergeht. F. Neumann

Ein spektrophotometrisches Mikroverfahren zur Bestimmung von Gesamtschwefel in Gummiprodukten beschreibt K. E. Kress[1]. Für den Analysengang werden 1—3 mg der gut gemahlenen Probe in einem geeigneten Reagensglas mit 0,25 ml 10%iger Bleinitratlösung, etwa 1 ml einer mit Brom gesättigten konz. Salpetersäure und 3 Tr. (1 ml) 70%iger Perchlorsäure versetzt. Man erhitzt auf einer Heizplatte, die mit einer Asbestscheibe bedeckt ist, bis die Lösung fast farblos geworden ist und keine nichtoxydierten Teilchen enthält (30—60 min). Nun entfernt man die Asbestplatte und erhitzt 10 min direkt auf der Heizplatte. Die Probe soll kräftig rauchen, aber nicht zur Trockne eindampfen (Zersetzung von Bleiperchlorat). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Rückstand mit etwa 10 ml frisch destilliertem Aceton kräftig geschüttelt. Zur Beschleunigung der Fällung taucht man das Reagensglas 10—15 min in heißes Wasser (das Aceton soll dabei nicht sieden), zentrifugiert und saugt das überstehende Aceton bis auf 0,3—0,5 ml ab. Man wäscht das Bleisulfat zweimal mit je 10 ml Aceton, zentrifugiert und saugt ab. Das Aceton wird nach Zugabe von zwei Tropfen Wasser auf der Heizplatte restlos verdampft. Der Rückstand soll weiß sein. Bei bräunlicher Verfärbung wird er 15 min auf 550°C erhitzt. Nach dem Abkühlen löst man das Bleisulfat in 10 ml Salzsäure (1 : 1), schlägt unlösliche Anteile (Titandioxyd) durch Zentrifugieren nieder und mißt die Absorption der so erhaltenen klaren Bleichloridlösung bei Verwendung von 1 cm-Quarzküvetten bei 270 mμ. Eine Blindprobe ist nur bei besonderen Genauigkeitsansprüchen erforderlich. Vergleichslösung ist Salzsäure 1 : 1. Der Schwefelgehalt berechnet sich nach der Gleichung:

$$\% \text{ Schwefel} = \frac{A_{270} \cdot 100 \cdot 32{,}07/207{,}2}{K_{Pb} \cdot c};$$

in der Gleichung bedeuten A_{270} die gemessene Extinktion, c die Bleikonzentration in Milligramm/Milliliter und K_{Pb} den Extinktionskoeffizienten von Pb. Er hat ungefähr den Wert 54,0, soll aber an dem benutzten Instrument jeweils selbst bestimmt werden an Gemischen von 10 ml $Pb(NO_3)_2$-Lösung (0,5—8,0 μg Pb/ml) und 10 ml konz. Salzsäure. 32,07 und 207,2 sind die Atomgewichte von S und Pb. — Nach den mitgeteilten Analysenzahlen entspricht die Genauigkeit dieses Verfahrens der der konventionellen gewichtsanalytischen Methode.

Die Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels in Kautschukvulkanisaten kann nach E. W. Zimmerman, V. E. Hart und E. Horowitz[2] durchgeführt werden, indem man die durch Extraktion von freiem Schwefel befreite Probe im Sauerstoffstrom bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (480—500°C) verbrennt, die entstehenden Gase (SO_2, SO_3) in Wasserstoffperoxyd auffängt und die Schwefel-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1618—1624 (1955). Firestone Tire and Rubber Co., Akron, Ohio (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1606—1609 (1955). Nation. Bur. Stand., Washington D.C.

säure mit Lauge titriert. Das Verfahren liefert in Vulkanisaten, die nur Ruß als Füllmaterial enthalten, gute Werte. Ist Zink- oder Bleioxyd vorhanden oder handelt es sich um Vulkanisate mit Calciumcarbonat, Bariumcarbonat oder Lithopone als Füllmaterial, so treten infolge mehr oder weniger weitgehender Reaktion dieser Stoffe mit Schwefel Fehler auf. In diesen Fällen kann der organisch gebundene Schwefel nur indirekt ermittelt werden, indem man einerseits den Gesamtschwefel bestimmt, andererseits den anorganisch gebundenen Schwefel in dem Rückstand ermittelt, der beim Lösen der Probe in o-Dichlorbenzol hinterbleibt. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels eignet sich die Schmelzaufschlußmethode in allen Fällen, das Zink-Salpetersäureverfahren nur für Proben, die kein Bariumcarbonat als Füllmittel enthalten. — *Ausführung der Verbrennungsmethode.* Durch zwei gekoppelte Öfen führt ein etwa 75 cm langes Verbrennungsrohr aus unglasiertem Porzellan (äußerer Durchmesser etwa 3,15 cm; innerer Durchmesser etwa 2,50 cm), das mit einer Vorrichtung zum Einführen der Probe ausgestattet ist. Der größere Ofen (30,5 cm lang) wird bei 480—500° C gehalten und dient zur Zersetzung der Probe, der kleinere (20,3 cm lang) wird bei etwa 900° C gehalten und hat die Aufgabe, die bei verhältnismäßig niedriger Temperatur destillierten Gase vollständig zu oxydieren. An das Verbrennungsrohr sind nacheinander ein Absorptionsgefäß nach C. H. Hale und W. F. Muehlberg[1], ein Glaswollfilter, zwei Trockentürme und ein Blasenzähler angeschlossen. 0,250 g der gemahlenen Probe werden in ein geeignetes Reagensglas (10×75 mm) eingewogen und mit einem Glasstab festgedrückt. Man legt das Reagensglas in ein Verbrennungsschiffchen aus Porzellan und führt es, mit der Öffnung dem Sauerstoffstrom abgekehrt, ins Verbrennungsrohr ein. Man verbrennt im Sauerstoffstrom von 1100 ml/min. Die entwickelten Gase enthalten auch Schwefeltrioxyd. Um es verlustlos weiterzuleiten, muß der Ausgang des Verbrennungsrohres bei mindestens 200° C gehalten werden. Das Absorptionsgefäß wird mit einer Lösung beschickt, die unmittelbar vor Gebrauch durch Mischen von 4 ml 5%iger H_2O_2-Lösung, 18 ml 10%iger NaCl-Lösung (um Schäumen während der Verbrennung zu verhindern) und 18 ml destilliertem Wasser angesetzt wird. Um die SO_3-Nebel restlos zurückzuhalten, befindet sich hinter dem Absorptionsgefäß ein Glasrohr, das mit etwa 10 g trockener Glaswolle gefüllt wird, die vorher mit warmer, 0,5%iger Salzsäure ausgelaugt und mit Wasser neutral gewaschen wird. 10 min nach Beginn der Verbrennung schaltet man die Sauerstoffzufuhr ab, wäscht das Glaswollfilter und die Verbindungsrohre sorgfältig mit 125 ml Wasser aus, vereinigt die Waschwässer mit der Absorptionslösung und titriert mit 0,02 n Natronlauge gegen Methylrot als Indicator. Das Filterrohr wird durch Waschen mit Aceton und Trocknen im Luftstrom für die nächste Bestimmung vorbereitet.

K. Machner

Zur Bestimmung von Wasser in Cellophan beschreiben H. A. Scopp und Ch. P. Evans[2] eine Vorrichtung, mit deren Hilfe man den Endpunkt der Karl-Fischer-Titration durch Farbvergleich beobachten kann. Als Indicator dient eine 0,1%ige Lösung von Methylenblau in Pyridin. Die Apparatur besteht aus einem Kasten mit einer Lichtquelle, die 2 Lichtstrahlen aussendet, ein Strahl passiert das Gefäß mit der Probe, der andere ein 670 mμ-Filter. Man beobachtet beide Lichtstrahlen gleichzeitig auf einer Glasplatte und vergleicht die Farbe der Probe mit der Standardfarbe während der Titration. Zur Aufnahme der Probe dient ein Gefäß, das durch einen großen Gummistopfen verschlossen ist, der drei Bohrungen trägt. Eine Bohrung trägt ein Röhrchen mit „Drierite" die zweite eine Bürette, durch die

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 8, 317 (1936).

[2] Analyt. Chemistry 28, 143—144 (1956). Olin Mathieson Chem. Corp., New Haven, Conn. (USA).

dritte Bohrung wird die Probe eingeführt. Man rührt magnetisch. Das Reagens wird durch Lösen von 84,7 g Jod in einer Mischung von 269 ml Pyridin und 667 ml Methanol hergestellt. Die Lösung wird in Eis gekühlt und man leitet langsam 64 g Schwefeldioxyd ein; vor Gebrauch bleibt das Reagens mindestens 1 Tag stehen. Man wägt Cellophanproben mit einem Wassergehalt von 20—30 mg H_2O ab. Vorher füllt man das Gefäß etwa halb mit Methanol, setzt 2 Tropfen Methylenblaulösung hinzu und fügt KARL-FISCHER-Reagens in Mengen von je 0,5 ml hinzu, bis die Lösung dieselbe Farbe wie der Standard angenommen hat. Nun fügt man die Cellophanprobe hinzu, rührt einige Minuten und titriert dann bis zum Endpunkt. Das Verfahren ist so schneller durchführbar als mit elektrischen Methoden. Bei einem Wassergehalt von 4,5 mg/ml beträgt die Abweichung von Mittel $\pm$ 0,08 mg. Auch andere Substanzen können auf diese Art analysiert werden. Der Titer des Reagenses muß täglich geprüft werden durch Titration von 120—150 mg Wasser. Die mit der KARL-FISCHER-Methode erhaltenen Ergebnisse sind reproduzierbar und stimmen mit den nach der Destillationsmethode erhaltenen überein.

BARBARA GRÜTTNER

Natriumcarboxymethylcellulose (NaCMC). *Den Natriumgehalt* von NACMC kann man nach C. N. SIDERI und A. OSOL[1] schnell und hinlänglich genau durch potentiometrische Titration mit Perchlorsäure in Eisessiglösung bestimmen. Man erhitzt hierzu 500 mg NaCMC mit 80 ml Eisessig 20 min auf einem siedenden Wasserbad, kühlt auf Zimmertemperatur ab und titriert mit 0,1 n Perchlorsäure in Dioxan. Die Ergebnisse sind etwas niedriger, als wenn man die NaCMC verbrennt und die Eisessiglösung der Asche auf dieselbe Weise titriert oder die zwar sehr zuverlässige, aber langwierige Fällung als CuCMC und Ermittlung dessen Kupfergehaltes anwendet. Die verbreitete Schnellmethode, den Alkaligehalt aus der Sulfatasche zu berechnen, ergibt zu hohe Werte, weil andere Aschenbestandteile, unter anderem Eisen dabei miterfaßt werden.

Den Gehalt an Natriumcarboxymethylcellulose (NaCMC) in damit imprägnierten Faserstoffen (Textilien, Papier) bestimmt E. WURZ[2] nach dem Verfahren von R. NEU[3], indem er die im alkalischen Extrakt des Untersuchungsmaterials auf Zusatz von Zephirol (Dimethylalkylbenzylammoniumchlorid) entstehende Trübung mißt. Hierzu läßt man 1 g zerkleinerte Stoffprobe 1 Std bei gewöhnlicher Temperatur mit 25—100 ml (je nach NaCMC-Gehalt) Natronlauge (60 g NaOH l) stehen, saugt durch eine G_1-Glasfritte ab, fügt zu 10 ml Filtrat 1 ml Zephirol hinzu und mißt die Lichtabsorption der Trübung (im LANGE-Colorimeter). Ist der Extrakt bei bunten Geweben gefärbt, so mißt man auch die Absorption vor der Zephirolzugabe und zieht sie später als Blindwert ab. Zur Auswertung stellt man sich mit reiner NaCMC eine Eichkurve her. Diese verläuft zwischen 30 und 73% Lichtabsorption geradlinig, weshalb man zweckmäßigerweise den alkalischen Gewebeextrakt so weit mit Natronlauge verdünnt, daß seine Absorption in dieses Gebiet fällt. Da auch Faserbestandteile wie Polyuronsäuren, Alkalilignin und Proteinbestandteile in Natronlauge löslich sind und mit Zephirol Trübungen ergeben, muß man mit den NaCMC-freien Materialien Blindbestimmungen ausführen. F. NEUMANN

Bei der Bestimmung von Stickstoff in Nitrocellulose nach der DEVARDA-Methode entstehen bekanntlich Verluste dadurch, daß sich während der oxydierenden Auf-

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 759—760 (1955). College of Pharmacy and Science, Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Österr. Chemiker-Ztg. **56**, 285—286 (1955). Zellulosefabriks A.-G. St. Michael, Leoben (Österreich).

[3] Fette u. Seifen **52**, 23 (1950).

lösung und Verseifung der Probe in alkalischer Wasserstoffperoxydlösung in kleiner Menge Nitrit, Cyanid, elementarer Stickstoff und Ammoniak bilden. Nach C. V. PADMANABHAN und S. SUNDARAM[1] vermeidet man diese Verluste und erhält mit der LUNGEschen Methode übereinstimmende Werte, wenn man die Nitrocellulose (100 mg) zuerst in konzentrierter Schwefelsäure (5 ml) auflöst, diese Lösung allmählich in überschüssige verdünnte Natronlauge (30 ml 50%ige Natronlauge + 100 ml Wasser) einlaufen läßt, mit 2—3 mal 2 ml Schwefelsäure, 2 mal 50 ml Wasser und zuletzt 5 ml Äthanol nachspült und in der so entstehenden fast farblosen Lösung das Nitrat mit 1,5 g DEVARDA-Legierung zu Ammoniak reduziert, wonach die Analyse auf die übliche Weise beendet wird. F. NEUMANN

Zur quantitativen ultrarotspektrographischen Bestimmung des Methylgruppen-Gehalts in Polyäthylenen schlagen E. BORELLO und C. MUSSA[2] eine neue Formel vor. Die für die Messungen mit einem Beckman-Spektrophotometer Modell IR 2 mit NaCl- und einem Modell IR 2S mit NaBr-Optik erforderlichen Proben wurden durch Pressen zwischen Aluminiumplatten bei etwa 130° C hergestellt. Die Dicken der Polyäthylenscheiben wurden entweder direkt ermittelt oder aus dem Gewicht, der Oberfläche und Dichte berechnet. Die Absorption der Bande $\bar{\nu} = 891$ cm^{-1} wurde von allen Proben und für verschiedene Dicken gemessen. Die Hintergrundabsorption wurde durch Vergleich der Absorption der Proben von verschiedener Dicke in bezug auf die schwache Methylenbande $\bar{\nu} = 1080$ cm^{-1} bestimmt. Es ergab sich ein Methylen-Absorptionswert von $D_{10\,0} = 6{,}3 \pm 0{,}05$ cm^{-1}. Den Streuwert erhält man für jede Probe aus der Differenz zwischen der gemessenen Gesamtdichte für $\nu = 1080$ cm^{-1} und dem $D_{10\,0}$-Wert, gemäß der annehmbaren Hypothese, daß die so ermittelten Hintergrundabsorptionswerte D_f auch für die benachbarte Wellenzahl von $\bar{\nu} = 891$ cm^{-1} Geltung besitzen. Für alle acht untersuchten Proben wurde D_f zwischen 2,7 cm^{-1} und 3,8 cm^{-1} gefunden. Es besteht die Beziehung $D_{891} - D_f = ax + by$, worin $x = \frac{CH_3}{C}$ % und $y = \frac{RRC{=}CH_2}{C}$ % bedeuten, d. h. den (CH_3)- bzw. ($RRC = CH_2$)-Gehalt in Prozenten aller C-Atome darstellen. Die Koeffizienten a und b wurden zu 1,4 bzw. 17 gefunden. Zwischen $\bar{\nu} = 500$ und 625 cm^{-1} wurde eine selektive Absorptionszone mit Maxima bei 595, 560 und 543 cm^{-1} festgestellt. Durch einfache graphische Extrapolation zwischen den Extremen der selektiven Absorptionszone und in der Annahme, daß die Banden auf die CH_3-Gruppe zurückzuführen sind, ergaben sich die Beziehungen: $D_{595} - D_f = 0{,}15x$, $D_{560} - D_f = 0{,}28x$ und $D_{543} - D_f = 0{,}26x$. Im Vergleich der theoretischen Werte mit den nach den vier Formeln sich ergebenden Werten führte die Benutzung der Wellenzahl $\bar{\nu} = 545$ cm^{-1} zu den besten Ergebnissen (geringste prozentuale Fehler). H. FREYTAG

Die Bestimmung von Polyvinylchlorid in Gegenwart von Polypropylenadipinat und anderen Weichmachern wird von J. HASLAM und D. C. M. SQUIRRELL[3] nach folgender *Arbeitsvorschrift* durchgeführt. In einem Soxhlet-Apparat wird die zerkleinerte Probe (2—3 g) zunächst 6—7 Std mit Äther extrahiert. Daran schließt sich eine weitere Extraktion mit Methanol an. Diese zweite Extraktion dauert 18 Std. Sie wird so gesteuert, daß in 1 Std die Extraktionsflüssigkeit 15—20 mal im Soxhlet erneuert wird. Polyvinylchlorid bleibt dabei im Rückstand. Dieser Rückstand wird daraufhin mit Tetrahydrofuran behandelt, zentrifugiert und aus der Lösung das Polyvinylchlorid mit Äthyl- oder Methylalkohol gefällt. Wegen der besseren Lös-

[1] Current Sci. **24**, 403—404 (1955). Univ. Bombay (Indien).

[2] Gazz. chim. ital. **84**, 152—156 (1954). Univ. Turin (Italien).

[3] Analyst (London) **80**, 871—874 (1955). Imp. Chem. Ind., Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England).

lichkeit von Polypropylenadipinat in Methanol ist Methanol dem Äthanol bei der Ausfällung des Polyvinylchlorids vorzuziehen. Die nach dieser Methode erhaltenen Produkte werden mittels Cl-Bestimmung und UR-Spektren überprüft. Das Verfahren bringt sehr gute Ergebnisse. H. SPECKER

Zur polarographischen Bestimmung von Hydrochinon in Vinylmonomeren arbeiteten J. EXNER und M. BOHDANECKÝ[1] ein empfindliches Verfahren aus, das sich bei der Untersuchung von tropfbar-flüssigen neutralen Monomeren, wie *Methacrylat, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol* und *Divinylbenzol* bewährte. Es wird in nichtwäßrigem Milieu, Methanol oder Methanol-Benzolgemisch (1:1) mit 0,1 m Ammoniumacetat als Trägerelektrolyt gearbeitet. Die Bestimmung erfolgt in einer Zelle mit einer Bezugselektrode aus Graphit[2] (vgl. Abb. 1) mit vorgeschaltetem Wäscher, der Methanol oder das Methanol-Benzolgemisch (1:1) enthält. Zur Ermittlung geringster Hydrochinongehalte werden Lösungen von höherer Monomerenkonzentration (bis zum Verhältnis von 2:1 mit Methanol gemischt), verwendet. Dadurch sinkt die Molarität des Trägerelektrolyten auf 0,03, ohne daß ein wesentlicher Einfluß auf die Form der Stufe und die Konzentrationsabhängigkeit ausgeübt wird. Es ist so noch immer Hydrochinon in einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-6}$ Mol, entsprechend $3{,}3 \cdot 10^{-5}$% erfaßbar. *Perozydhaltige Monomere* lassen sich mit Benzol-Methanol (1:1) im Verhältnis 1:1 vermischen und in ihnen so $4 \cdot 10^{-5}$% Hydrochinon nachweisen. Die Empfindlichkeit der Bestimmung in *Polymeren* erscheint durch deren maximal nutzbare Löslichkeit von etwa 0,2 g/100 ml begrenzt und beträgt etwa 0,03% Hydrochinon. Das Molekulargewicht der Polymeren beeinflußt die Stufenhöhe nicht. Alle Stufen sind gut ausgebildet, das Halbstufenpotential beträgt + 0,05 V gegen die Graphitelektrode, der Temperaturkoeffizient ist 1,18%. Die Stufenhöhe ist der Hydrochinonkonzentration proportional und hängt im Bereich von ± 10% von der Natur des Monomeren ab. Der mittlere Fehler wurde zu ± 2% gefunden. Handelt es sich um monomere Säuren, z. B. Methacrylsäure, so ist eine abweichende Arbeitsweise erforderlich. Man neutralisiert zuerst mit 1 n—10 n Kalilauge gegen Phenolphthalein und polarographiert dann in 0,1 m wäßrigem Puffer nach KOLTHOFF von p_H 7 (Borax-Phosphat). $4 \cdot 10^{-4}$% Hydrochinon sind so faßbar.

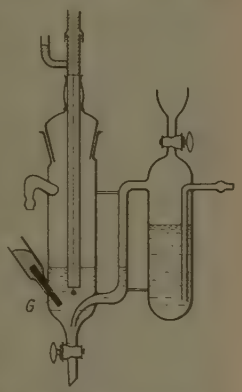


Abb. 1. Elektrolysierzelle nach EXNER und BOHDANECKÝ. *G* Graphitelektrode

H. FREYTAG

Eine spektralphotometrische Bestimmung von Polyäthylenglykol-monooleaten in wäßriger Lösung wird von E. G. BROWN und T. J. HAYES[3] beschrieben. Die Methode beruht auf der Bildung eines blauen Komplexes von Polyäthylenglykolmonooleat mit Kobalt(II)-thiocyanat, der bei 318,5 und 620 mμ Absorptionsmaxima aufweist. Die Bestimmung kann bei beiden Wellenlängen durchgeführt werden, bei der ersten ist sie jedoch viel empfindlicher (Extinktionsverhältnis etwa 6 : 1). Von

[1] Chem. Listy **49**, 1091—1093 (1955) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 1246—1248 (1955) [Deutsch]. Forsch.-Inst. synthet. Harze, Pardubice (ČSR).

[2] JENŠOVSKÝ, L., Chem. Listy **48**, 1690 (1954); vgl. diese Z. **148**, 119 (1955/56).

[3] Analyst (London) **80**, 755—767 (1955). British Enka Ltd., Liverpool (England).

J. A. VAN DER HOEVE[1], und von B. WURZSCHMITT[2] wird die Reaktion von Ammoniumkobalt(II)-thiocyanat mit Polyäthylenglykolen als qualitativer Test bereits erwähnt. Die Reaktion verläuft positiv bei Polyäthylenglykolen vom Molekulargewicht 400—1000, deren Monoestern vom Molekulargewicht 300 an aufwärts und bei anderen Derivaten (Diestern, Monoäthern, Esteräthern, Phenyläthern, aliphatischen Aminen und quaternären Ammoniumverbindungen). Das BEERsche Gesetz wird bei $\lambda = 318{,}5$ mμ bis zu Konzentrationen von 0,6 g/l, bei $\lambda = 620$ mμ bis zu 1 g/l erfüllt. Nach eingehender Untersuchung aller Einflüsse wurde von den Verfassern folgende *Arbeitsweise* vorgeschlagen. *Reagens.* 15 g Kobalt(II)-nitrathexahydrat und 100 g Ammoniumthiocyanat werden in Wasser zu 500 ml gelöst. Alle Lösungen werden auf 20° C gehalten, alle Operationen bei dieser Temperatur durchgeführt. — *Bestimmung.* In einem 60 ml-Scheidetrichter werden 20 ml Ammoniumkobalt(II)-thiocyanatreagens und 5 ml Polyäthylenglykol-monooleatlösung 1 min geschüttelt, darauf 5 min stehengelassen. Nun wird insgesamt 4—5mal mit je 4 ml Chloroform (rein für UV-Messungen) je 1 min geschüttelt, die Chloroformextrakte werden in einem 25 ml-Kolben bis zur Marke verdünnt. Nach 5 min werden 5 ml des blauen, noch durch Wasser getrübten Chloroformextraktes in einem verschlossenen Zentrifugenglas zur Entfernung des Wassers etwa 1—2 min zentrifugiert. Die klare Lösung wird bei 318,5 bzw. 620 mμ in 1 cm-Quarzküvetten gegen reines Chloroform im Unicam-Spektralphotometer SP 500 gemessen. — Die Gegenwart von niedermolekularen Monoestern stört die Bestimmung nicht. Einzelheiten sind der Originalarbeit zu entnehmen. H. SPECKER

Bei den m-Polyphenylen hängt das Molekulargewicht (MG) mit dem Absorptionsmaximum zwischen 250 und 260 mμ in der Weise zusammen, daß mit steigendem MG die Höhe dieses Maximums abnimmt. Hierauf gründen L. SILVERMA und W. HOUK[3] eine einfache MG-Bestimmung. Man ermittelt das Absorptionsmaximum einer Lösung von 0,4 mg m-Polyphenyl in 25 ml Chloroform in 1 cm-Küvetten gegen reines Chloroform und entnimmt das MG einer Eichkurve, welche man mit gleichkonzentrierten Lösungen reiner kristallisierter Polyphenyle und Auftragen der Absorptionsmaxmima gegen die Logarithmen der MG erhält. F. NEUMANN

Freies Phenol in Polyoxyäthylenphenyläthern (I) bestimmt man nach CH. F. SMULLIN und F. P. WETTERAU[4] durch Extraktion des Phenols mit verdünnter Natronlauge und Messung der Absorption des Phenolat-Ions bei 288 mμ. — 10—25 g I (mit möglichst 1,4 mg Phenol) löst man in einem Scheidetrichter in 100 ml 0,1 n Natronlauge, schüttelt 3mal mit je 100 ml zuvor mit 0,1 n Natronlauge gewaschenem Chloroform zur Entfernung von I durch, filtriert die alles Phenol enthaltende Natronlaugeschicht durch ein trockenes Filter und mißt ihre Absorption in 1 cm Schichtdicke bei 288 mμ gegen eine mit $CHCl_3$ gesättigte 0,1 n Natronlauge als Vergleichslösung. Bei zu starker Absorption (zu hoher Phenolatkonzentration) verdünnt man mit 0,1 n Natronlauge, welche mit Chloroform gesättigt ist. Die Ergebnisse sind im Konzentrationsbereich 0,008 bis 0,8% Phenol meist auf 1% reproduzierbar und auf ungefähr 5% genau. F. NEUMANN

---

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **67**, 649 (1948); J. Soc. Dyers Colourists **70**, 145 (1955).

[2] Diese Z. **130**, 105 (1950).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1956—1957 (1955). North American Aviation, Inc., Downey, Calif. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1836—1838 (1955). Atlas Powder Co., New Castle, Del.

Alkydharze. *Benzoesäure* wird von M. H. Swann, M. L. Adams und D. J. Weil[1] spektralphotometrisch bestimmt. Vor der Bestimmung werden störende Dicarbonsäuren und Fettsäuren durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff abgetrennt, in dem die Benzoesäure nur wenig löslich ist. In der wäßrigen Lösung mißt man die Extinktion bei dem Absorptionsmaximum 273 mμ. Die Begleitstoffe der Benzoesäure (Polyalkohole und große Mengen KCl) sind im UV praktisch vollkommen durchlässig. Sie stören also nicht. — *Arbeitsweise.* Eine Harzprobe mit einem Gehalt von etwa 0,1 g Benzoesäure wird in 10 ml trockenem Benzol gelöst und mit 100 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge (verwendet wird absoluter Alkohol) 1 Std am Rückflußkühler verseift. Enthält die Lösung Isophthalsäure, wird vorher mindestens 4 Std auf 45° C erwärmt. Nach dem Verseifen gibt man 150 ml trockenes Benzol zur Lösung, verschließt den Kolben, kühlt, filtriert durch einen Gooch-Tiegel und wäscht mit Benzol. Der Niederschlag enthält die Salze der Dicarbonsäuren, die man trocknen, wägen und nach üblichen Methoden analysieren kann. Im Filtrat werden die Lösungsmittel unter Ersatz durch destilliertes Wasser verdampft. Die resultierende, alkalische Lösung wird in einem Scheidetrichter mit Wasser auf 300 ml verdünnt, mit konz. Salzsäure neutralisiert und mit 5 ml konz. Salzsäure im Überschuß versetzt. Man extrahiert 3—4mal mit jeweils 50 ml Tetrachlorkohlenstoff. Je 50 ml der vereinigten Tetrachlorkohlenstoffauszüge werden dreimal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Die wäßrige Schicht und die Waschwässer werden in einem 2 l-Kolben mit Wasser aufgefüllt. Einen Teil der Lösung läßt man in einem Scheidetrichter stehen, entfernt etwa sich noch abscheidende Chloroformschicht, filtriert ungefähr 200 ml der verbleibenden wäßrigen Lösung durch ein gehärtetes, schnell laufendes Filter (Whatman Nr. 54) und verwirft die ersten 50 ml des Filtrates. 100 ml der filtrierten Lösung werden mit 2 n Kalilauge neutralisiert und mit 20 Tr. der Lauge im Überschuß versetzt. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand im Trockenschrank 15 min bei 110° C getrocknet, in 25 ml Wasser gelöst, mit 6 n Salzsäure neutralisiert und mit 1 ml konz. Salzsäure im Überschuß versetzt. Die Lösung bringt man in einen 100 ml-Meßkolben, spült mit 25 ml Wasser nach und füllt mit Methanol bis zur Marke auf. Nach kräftigem Schütteln wird die Extinktion E der so erhaltenen Lösung unter Verwendung einer Spaltbreite von 0,6 mm bei 273 mμ bestimmt. Vergleichslösung ist ein Gemisch von 50 ml Wasser + 1 ml konz. Salzsäure, das mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt wird. Benzoesäure, die dem beschriebenen Trennungsgang unterzogen wurde, hat eine etwas höhere spezifische Extinktion als direkt bestimmte Säure. Der Unterschied wird durch einen empirischen Faktor (0,0097) berichtigt. Zur Bestimmung der spezifischen Extinktion e werden 50 mg reinste Benzoesäure in absolutem Methanol gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml dieser alkoholischen Lösung werden mit 1 ml konz. Salzsäure und 50 ml Wasser versetzt und mit Methanol auf 100 ml verdünnt (0,05 mg Benzoesäure/ml Lösung). Die Extinktion wird bei Verwendung von 1 cm-Küvetten bestimmt. Dann ist $e = \frac{E\,273}{b \cdot c}$. E ist die abgelesene Extinktion, b die Küvettenlänge in Zentimeter, c die Konzentration der Benzoesäure in Gramm/Liter. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Fehlergrenze etwa 2,6%.

K. Machner

Die polarographische Bestimmung von Phthalsäureanhydrid in Alkydharzen, in denen auch zweibasische Säuren und Nitrocellulose enthalten sind, führen P. D. Garn und E. W. Halline[2] nach folgender Methode aus: Die Probe, die 0,4—0,6 g

[1] Analyt. Chemistry **28**, 72—73 (1956). Paint and Chemical Lab., Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1563—1565 (1955). Bell Telephone Labs., Murray Hill, N. J. (USA).

Phthalsäureanhydrid enthalten soll, wird zunächst nach der ASTM-Methode verseift. Das Kaliumphthalat wird durch Glasfiltertiegel abfiltriert, gut ausgewaschen und dann in etwa 15 ml Wasser gelöst (mit 25—40 ml Wasser nachwaschen) und zu 100 ml ergänzt. 5 ml dieser Lösung werden zu 25 ml Leitsalzlösung gegeben (0,05 n Schwefelsäure mit 0,2 Äquivalent Tetramethylammoniumchlorid im Liter, p_H 1,3). Es wird auf 50 ml aufgefüllt, im Polarographiergefäß 10 min mit Stickstoff behandelt und schließlich in üblicher Weise zwischen — 1,20 und — 1,30 V gegen die Quecksilberanode von 0,02 zu 0,02 V polarographiert. Ausgewertet wird die Stufenhöhe, bei welcher der Diffusionsstrom die geringste Änderung je 0,02 V aufweist. Ein Vergleich mit Blindproben und mit einer Eichprobe (Zugabe von 5,00 ml 0,4%iger Lösung von Kaliumhydrogenphthalat) ist erforderlich. — Bei Gegenwart zweibasischer Säuren oder Nitrocellulose sind die Stufenhöhen schlecht reproduzierbar. Es wird dann besser nach Zugabe von 50 ml Leitsalzlösung zu 10 ml Alkoholatlösung und Auffüllen auf 100 ml an der rotierenden Quecksilberkathode bei — 1,02 ± 0,02 V gegen eine Silberbromidelektrode bis zu konstantem Stromfluß elektrolysiert und erst dann polarographiert. Hier genügt die Ermittlung des Diffusionsstromes bei — 1,08 V. — Terephthal-, Isophthal-, Bernstein-, Sebacin- und Adipinsäure beeinflussen das Ergebnis nicht, auch wenn sie in vergleichbaren Mengen enthalten sind. Für Fumarsäure und Maleinsäure gilt dies nur bis zum halben Gehalt. Das p_H-abhängige Halbstufenpotential wird zu — 1,194 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode angegeben, bei t = 2,61 sec und bei 2,46 mg Hg/sec bei — 1,3 V. Die Diffusionskonstante beträgt $8{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec bei p_H 1,61. Die Methode ist relativ schnell durchführbar und den Bestimmungen als Alkoholat oder Bleiphthalat überlegen.

K. Cruse

Zur Bestimmung eines Gemisches aus o-, Iso- und Terephthalsäure in Alkydharzen erweitern M. H. Swann, M. L. Adams und D. J. Weil[1] die von O. D. Shreve und M. R. Heether[2] zur Bestimmung von o-Phthalsäure vorgeschlagene spektralphotometrische Methode, indem sie die Extinktionsmessungen statt bei nur einer Wellenlänge bei den 3 Wellenlängen 275, 281 und 287 mμ vornehmen, bei welchen o-, Iso- bzw. Terephthalsäure Absorptionsmaxima besitzen. — *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung der spezifischen Extinktionen werden je 25 mg der Säuren in 250 ml absolutem Methylalkohol durch Erhitzen am Rückflußkühler gelöst. Man fügt 5 ml konz. Salzsäure hinzu und verdünnt mit Wasser auf 500 ml. Es ergibt sich eine Konzentration von 0,05 mg Säure/ml Lösung. Unter Verwendung von 1 cm-Küvetten und einer Schlitzbreite von 0,6 mm mißt man die Extinktionen der drei Säuren bei den genannten Wellenlängen. Vergleichslösung ist ein Gemisch aus Methanol und Wasser (1:1). Die spezifischen Extinktionen errechnen sich nach der Gleichung: $a_{275;\,281;\,287} = \frac{A_{275,281,287}}{b \cdot c}$. A bedeutet die abgelesene Absorption, b die Küvettenlänge in Zentimeter und c die Konzentration der Säure in Gramm/Liter. — *Analyse von Phthalsäuregemischen.* Eine Probe (etwa 50 mg Säure) wird in 50 ml absolutem Äthanol durch Erhitzen am Rückflußkühler gelöst. Man fügt 10 ml trockenes Benzol und 3 ml 2 n alkoholische Kalilauge hinzu und erhitzt 1 Std am Rückflußkühler. Nach Zugabe von 150 ml trockenem Benzol wird der Kolben zugestopft und gekühlt. Die ausgefallenen Kaliumsalze der Phthalsäuren werden durch einen Gooch-Tiegel filtriert, erst mit Benzol, dann mit Äther ausgewaschen und bei 105° C getrocknet. Die trockenen Salze werden in Wasser gelöst und auf 100 ml verdünnt. 10 ml dieser Lösung

[1] Analst. Chemistry **27**, 1604—1606 (1955). Paint and Chemical Lab., Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 441 (1951); vgl. diese Z. **138**, 226 (1953).

werden mit einem Gemisch aus Methanol und Wasser (1:1), das 0,1 n an Salzsäure ist, auf 100 ml verdünnt. Die Extinktion der so erhaltenen Lösung wird in der beschriebenen Weise bei 275, 281 und 287 mμ bestimmt. Die Berechnung erfolgt in üblicher Weise mit Hilfe der Gleichungen für ein dreikomponentiges System. — *Analyse von Alkydharzen.* Eine Probe mit einem Gehalt von 0,100—0,500 g Gesamtphthalsäure wird in 10 ml trockenem Benzol gelöst. Man fügt 100 ml 0,5 n alkoholische Kalilauge (hergestellt mit absolutem Äthanol) hinzu und schüttelt gut, bis Fällung eintritt. Anschließend erwärmt man mindestens 4 Std bei 45° C und verseift 1 Std durch Erhitzen am Rückflußkühler. 150 ml trockenes Benzol werden hinzugefügt, der Kolben wird zugestopft und gekühlt. Nach etwa 30 min werden die ausgefallenen Salze wie bereits beschrieben filtriert, gewaschen und getrocknet. Man löst sie in Wasser und verdünnt auf 250 ml. Ein aliquoter Teil (er soll etwa 5 mg Gesamtphthalsäure enthalten) wird in einem 100 ml-Meßkolben mit einem Gemisch aus Methanol und Wasser (wie oben) verdünnt. Die Extinktion der Lösung wird wie oben beschrieben bestimmt. — Die Genauigkeit der Methode ist für die o- und p-Isomeren mit ± 1% angegeben, für die Isophthalsäure beträgt sie etwa ± 1,5%. K. Machner

Acrylnitril wird von S. F. Strause und E. Dyer[1] polarographisch neben Kaliumpersulfat und anderen bei Sauerstoffeinwirkung auf Acrylnitril gebildeten Substanzen nach folgender Methode bestimmt: Es wird nach W. L. Bird und C. H. Hale[2] in 0,02 m wäßriger Tetramethylammoniumjodidlösung gearbeitet und die Stufe bei — 1,75 V gegen die Bodenanode ($t = 5{,}11$ sec, $m = 1{,}0467$ mg/sec in Luft bei 25° C) in ihrer Höhe zwischen den Werten bei —1,5 und —2,0 V ausgewertet. Ist Kaliumpersulfat zugegen ($E_{1/2} = -1{,}90$ V), so tritt nur eine gemeinsame geradlinige Stufe auf, deren Höhe proportional dem Gehalt an Acrylnitril bzw. an Kaliumpersulfat wächst. Zur Vermeidung einer Oxydation des Acrylnitrils durch Persulfat erfolgt ein Zusatz von Hydrochinon (ein Gehalt von $6 \cdot 10^{-4}$ m reicht aus bei Acrylnitrilgehalten bis zu $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ m). Gehalte bis zu $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ m Formaldehyd, 10^{-3} m Cyanid und $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ m Glykolnitril stören die Analyse nicht. Aus über 90 Testanalysen wird abgeleitet, daß für die beobachtete Stufenhöhe Y (in Millimetern), die Acrylnitrilkonzentration X_2 und die Kaliumkonzentration X_1 in der Beziehung stehen: $X_2 = 0{,}0845\ Y - 0{,}0609\ X_1 - 0{,}0254$. K. Cruse

Die basischen Komponenten der Kopolymeren von Acrylnitril lassen sich auch noch im Polymerisat mit Säure titrieren, wenn man nach C. A. Streuli[3] in nichtwäßriger Lösung arbeitet. Als Lösungsmittel für Acrylnitrilkopolymere eignet sich Nitromethan mit geringem Zusatz von 98%iger Ameisensäure (Dimethylformamid ist zwar schon allein ein gutes Lösungsmittel, scheidet hier aber wegen seines Basencharakters aus). Titriert wird potentiometrisch (Glas-Kalomel-Elektroden) mit Perchlorsäure in Dioxanlösung. Die freien Amine und ihre Salze werden dabei gemeinsam erfaßt. Halogenide muß man allerdings vorher erst mit Quecksilberacetat zu nichtdissoziiertem Quecksilberhalogenid und Aminacetat umsetzen. Umgekehrt kann man in Kopolymeren die Salze von Pyridinderivaten (nicht jedoch die von aliphatischen Aminen, welche schon zu stark basisch sind) in Dimethylformamidlösung mit 1,3-Di-o-tolylguanidin als Base titrieren. — *Ausführung. Gesamtbasenbestimmung.* 0,3—0,5 g Kopolymerisat dispergiert man in 20 ml Nitromethan, fügt 2 ml 98%ige Ameisensäure hinzu, worauf beim Erhitzen klare Lösung

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1906—1908 (1955). Univ. Newark, Del. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 586 (1952); vgl. diese Z. **137**, 439 (1952/53).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1827—1829 (1955). American Cyanamid Co., Stamford, Conn. (USA).

eintritt, und verdünnt mit 50 ml kaltem Nitromethan. Falls das Präparat Halogen-Ionen enthält, setzt man noch 2 ml 6%ige Quecksilberacetatlösung in Eisessig dazu. Zuletzt titriert man potentiometrisch mit einer 0,05 n Lösung von Perchlorsäure in Dioxan. Daneben führt man eine Blindbestimmung durch. — *Salze heterocyclischer Amine* (z. B. Salze von Pyridinderivaten). 0,5 g Substanz löst man in 70 ml Dimethylformamid und titriert ebenfalls potentiometrisch mit einer 0,1 n Lösung von 1,3-Di-o-tolylguanidin in einer Mischung von Methylchloroform und Methanol (9:1). Bei der Berechnung ist ein negativer Lösungsmittelblindwert, welchen man durch Titration von 70 ml Dimethylformamid mit Perchlorsäure ermittelt, additiv zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung von Eisen- und Kupferspuren in Acrylnitril ist es nach R. L. Maute, M. L. Owens jr. und J. L. Slate[1] nicht notwendig, das Acrylnitril auf trockenem oder nassem Wege zu zerstören bzw. zu entfernen, sondern man kann dieses geradezu als Lösungsmittel für die zu entwickelnden Farben benutzen. Eisen wird mit o-Phenanthrolin, Kupfer mit 2.2′-Dichinolyl (Cuproin)[2] colorimetrisch bestimmt. - - *Ausführung. Eisen.* Zu 125 ml Acrylnitril fügt man 20 ml Methanol, 10 ml 4%ige wäßrige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 5 ml 0,4%ige o-Phenanthrolinlösung in Methanol und schüttelt kräftig. Als Blindlösung benutzt man 125 ml eisenfreies Wasser und versetzt dieses mit denselben Reagentien wie das Acrylnitril. Beide Lösungen bringt man durch Hinzutropfen von Ammoniak und Eisessig auf einen p_H-Wert zwischen 5,0 und 6,0. Nach 30 min mißt man in 50 mm Schichtdicke die Absorption bei 508 mμ. Zur Auswertung benutzt man eine Eichkurve, nach welcher das Beersche Gesetz zwischen 0 und 2 mg Fe/kg Acrylnitril erfüllt ist. Blausäure, Milchsäurenitril und Kupfer stören die Reaktion nicht. - *Kupfer.* Zu 125 ml Acrylnitril gibt man 10 ml 4%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 25 ml 0,02%ige Dichinolyllösung in Methanol und schüttelt. Als Blindlösung versetzt man 125 ml Methanol mit denselben Reagentien. Mit Ammoniak und Essigsäure bringt man den p_H-Wert in den Bereich von 3,5—5,0 und kann sofort die Absorption bei 540 mμ messen. Auch beim Kupfer ist das Beersche Gesetz zwischen 0 und 2 mg Cu/kg Acrylnitril erfüllt. Eisen in 10fachem Überschuß, Milchsäurenitril in 50fachem Überschuß und Blausäure in 100fachem Überschuß stören die Cu-Reaktion nicht; im letzteren Falle wartet man aber besser 30 min bis zur Farbmessung. — Die Ergebnisse der Eisen- und der Kupferbestimmung sind auf ± 0,03 mg/kg reproduzierbar. F. Neumann

Die gleichzeitige Bestimmung von β, β′-Oxydipropionitril und Äthylencyanhydrin neben Acrylnitril führen E. F. Duffe, A. C. Armstrong, E. Klein und R. T. O'Connor[3] mittels UR-Spektrometrie als Mehrkomponentenanalyse durch. Sie benutzten dazu die Absorptionsbanden der drei Substanzen bei 8,85 μ bzw. 9,42 μ bzw. 10,36 μ, die in Chloroform gemessen werden. Sie stören sich gegenseitig nur wenig und folgen dem Beerschen Gesetz bis zu Konzentrationen von 10 g/l. Die bei der Berechnung der Gehalte einzusetzenden Werte für die Extinktionskoeffizienten hängen vom jeweils benutzten Instrument, der Spaltbreite, der Registriergeschwindigkeit usw. ab und sind im Einzelfall an Lösungen der reinen Substanzen zu bestimmen. Mit dem registrierenden Spektrometer Beckman IR 2T

[1] Analyt. Chemistry 27, 1614—1616 (1955). Monsanto Chemical Co., Texas City, Tex. (USA).

[2] Beckenridge, J. G., R. W. J. Lewis and L. A. Quick: Can. J. Research 17B, 258 (1939); vgl. diese Z. 134, 201 (1951/52).

[3] Analyt. Chemistry 27, 1878—1879 (1955). South. Region. Res. Lab., New Orleans, La. (USA).

fanden die Verff. bei den angegebenen Spaltbreiten folgende Werte: $E_{10,36\mu} = 2{,}14$ (0,35 mm), $E_{9,42\mu} = 2{,}08$ (0,44 mm), $E_{8,85\mu} = 2{,}70$ (0,28 mm). Damit resultieren folgende Bestimmungsgleichungen für die prozentuallen Gehalte an Acrylnitril (x), β,β'-Oxydipropionitril (y) und Äthylencyanhydrin (z): $x = (0{,}4671 \cdot E_{10,36} - 0{,}0119 \cdot E_{8,85} - 0{,}0199 \cdot E_{9,42}) \cdot 100$, $y = (0{,}3715 \cdot E_{8,85} - 0{,}0158 \cdot E_{9,42} - 0{,}0073 \cdot E_{10,36}) \cdot 100$, $z = (0{,}4821 \cdot E_{9,42} - 0{,}0364 \cdot E_{8,85} - 0{,}0028 \cdot E_{10,36}) \cdot 100$. Mit einem Perkin-Elmer-Modell 21 Spektrometer wurden folgende Werte gefunden: $E_{10,36} = 1{,}80$ (0,11 mm), $E_{9,42} = 1{,}73$ (0,092 mm), $E_{8,85} = 2{,}45$ (0,08 mm). Die zugehörigen Bestimmungsgleichungen lauten: $x = (0{,}5565 \cdot E_{10,36} - 0{,}0071 \cdot E_{8,85} - 0{,}0162 \cdot E_{9,42}) \cdot 100$; $y = (0{,}4095 \cdot E_{8,85} - 0{,}0173 \cdot E_{9,42} - 0{,}0056 \cdot E_{10,36}) \cdot 100$; $z = (0{,}5788 \cdot E_{9,42} - 0{,}0323 \cdot E_{8,85} - 0{,}0065 \cdot E_{10,36}) \cdot 100$. Das Verfahren liefert bei der Analyse synthetischer Gemische befriedigende Ergebnisse. H. Specker

Nylon. Um in einem Nylon-Interpolymeren aus Polycapronsäureamid (= Nylon 6), Polyhexamethylendiaminadipinsäureamid (= Nylon 66) und Poly-p-diaminodicyclohexylmethanadipinsäureamid (Nylon PACM 6) die Bausteine nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, prüfen M. Clasper, J. Haslam und E. F. Mooney[1] eine Reihe von Möglichkeiten. Daß die Substanz zwischen 180 und 250°C schmilzt, also keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt, deutet zunächst darauf hin, daß es sich tatsächlich um ein Interpolymeres handelt. Auch ist das Infrarotspektrum von dem der Einzelpolymeren verschieden. Nach 40stündiger Hydrolyse mit Salzsäure 1:1 kann man mit Äther Adipinsäure extrahieren, welche beim Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert (Äquivalentgewicht 75,1; Schmelzpunkt 145,5° C). Das adipinsäurefreie Resthydrolysat hinterläßt beim Eintrocknen einen kristallisierten Rückstand, welcher ein Gemisch von Hydrochloriden der stickstoffhaltigen Bausteine darstellt. Titriert man eine Einwaage davon mit 0,1 n Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator, so erfaßt man nur salzsaure ε-Aminocapronsäure (I; aus Nylon 6), während die Hydrochloride von Hexamethylendiamin (II; aus Nylon 66) und p-Diaminodicyclohexylmethan (III; aus Nylon PACM 6) gegen Natronlauge unter diesen Bedingungen beständig sind. — Schickt man eine wäßrige Lösung der Hydrochloride (1 g in 50 ml) nach J. Haslam und M. Clasper[2] durch eine Säule von mit Natronlauge aktiviertem Amberlite IRA-400-Austauschharz, so wird nur I zurückgehalten und kann später mit 1 n Salzsäure wieder eluiert, durch Eindampfen quantitativ bestimmt und durch sein Infrarotspektrum identifiziert werden. Dampft man das noch II und III enthaltende erste Filtrat aus der Säule mit etwas Salzsäure nach M. Clasper und J. Haslam[3] trocken und ermittelt den Chlorgehalt, dann kann man unter Zuhilfenahme der theoretischen Chlorgehalte der reinen Hydrochloride von II und III ihr Mengenverhältnis im Hydrochloridgemisch errechnen. Fügt man danach zu einer wäßrigen Lösung der Hydrochloride eine dem III-Anteil äquivalente Menge Natronlauge, so wird III freigemacht und kann mit Äther extrahiert und nach dem Trockendampfen mit Salzsäure durch den Chlorgehalt des Hydrochlorids (= 24,8%) identifiziert werden. — Die Hydrochloride von I, II und III kann man auch papierchromatographisch trennen und nachweisen. Man löst 0,2 g Hydrochloridgemisch in 10 ml Wasser und stellt den p_H-Wert auf 7,5. 2 Tr. dieser Lösung bringt man getrennt voneinander auf ein 12 × 55 cm großes Blatt Filtrierpapier (Whatman Nr. 1) 10 cm von der einen Schmalseite entfernt, und chromatographiert 18 Std absteigend

[1] Analyst (London) **80**, 812–819 (1955). Imperial Chemicals Industries Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England).

[2] Analyst (London) **76**, 33 (1951); vgl. diese Z. **135**, 232 (1952).

[3] Analyst **74**, 224 (1949); vgl. diese Z. **131**, 470 (1950).

mit einem Lösungsmittelgemisch aus sekundärem Butanol, 90%iger Ameisensäure und Wasser (75:15:10 Vol). Das Papier trocknet man 30 min an der Luft und 15 min im Trockenschrank (105° C) und bezeichnet im UV-Licht die dabei aufleuchtenden 3 Flecke. Nach dem Aufsprühen von Ninhydrinlösung (0,3 g in n-Butanol und 2 n Essigsäure, 95:5 Vol) trocknet man wie vorher, worauf I und II als violette Flecke zum Vorschein kommen. Nun zerschneidet man das Papier der Länge nach und trennt dadurch die Chromatogramme der beiden Tropfen Hydrochloridgemisch. Den einen Streifen besprüht man mit 1%iger Glucoselösung, trocknet ihn bei 105° C, besprüht ihn weiter mit einer Mischung von 1 n Ammoniak- und 0,1 n Silbernitratlösung (1:1), läßt ihn 30 min an der Luft trocknen, wobei sich ein von III herrührenden weißer Fleck zwischen den violetten von I und II entwickelt, und trocknet noch 5 min bei 105° C nach, wodurch der weiße III-Fleck auf braunem Untergrund fixiert wird, der violette II-Fleck unverändert bleibt und der I-Fleck rotbraun wird. R_f-Werte: I 0,56; II 0,13; III 0,30. — Bei der Säulenchromatographie der Hydrochloride von I, II und III mit Cellulosepulver und demselben Lösungsmittel wie bei der Papierchromatographie oder mit Äthylmethylketon-Propionsäure-Wasser (75:25:30 Vol) konnte wohl II isoliert, aber nicht I von III getrennt werden. War die Säule mit Aluminiumoxyd beschickt, so konnte man mit Wasser-Äthanol (75:25) II und III als nichtgetrenntes Hydrochloridgemisch eluieren, während I adsorbiert blieb. F. Neumann

Zur Bestimmung von Methylolgruppen in Resolen vereinfachen M. Vašta und V. Ulbrich[1] die Methode von R. W. Martin[2], indem sie das bei der Umsetzung mit Phenol entstandene Wasser nicht abdestillieren, sondern unmittelbar im Reaktionsgemisch nach K. Fischer titrieren. Dies ist möglich, weil die Reaktion mit Phenol bei normaler Temperatur praktisch quantitativ verläuft. Die so ermittelte Menge Wasser muß durch Bestimmung des in der Probe ursprünglich vorhandenen Wassers und des bei Kondensation des freien Formaldehyds entstehenden (1 Mol CH_2O äquivalent 1 Mol H_2O) korrigiert werden. — *Das Reagens auf Methylolgruppen* stellt man durch Auflösen von 500 g Phenol und 75 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 200 ml Dioxan und 30 ml Benzol und azeotropes Abdestillieren des vorhandenen Wassers mit Benzol mit Hilfe des Marcusson-Aufsatzes her. Nach dem Abkühlen fügt man 300 ml absolutes Methanol hinzu und bewahrt das Reagens in einer dicht verschließbaren Glasflasche auf. — *Ausführung.* Man wägt in einen 50 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben 0,3—0,5 g Harz ein, fügt 5 ml Reagens hinzu und verschließt. Nach dem Auflösen des Harzes läßt man bei Raumtemperatur 24 Std stehen und titriert dann in üblicher Weise mit dem K. Fischer-Reagens nach der Deadstop-Methode. In gleicher Weise ermittelt man den Wassergehalt in 5 ml Reagens. Bei dieser Titration bewegt sich der Zeiger des Mikroamperemeters sofort nach Zugabe einiger Tropfen Meßflüssigkeit. Nach Hinzufügen weiterer Tropfen aber geht der Zeiger wieder zurück und dann kann wie gewohnt weiter titriert werden. Es ist $-CH_2OH$ in $\% = \frac{[(a-b)\,f-c\cdot n\cdot 10]\cdot 0{,}17226}{n} - 1{,}034d$. Darin bedeuten a die von der Einwaage (n Gramm) verbrauchten Milliliter Fischer-Reagens, b die vom Methylol-Reagens verbrauchten Milliliter Fischer-Reagens, f dessen Faktor, c den Wassergehalt des Harzes in Prozenten und d den Prozentgehalt an freien Formaldehyd, c bestimmt man durch Auflösen von 0,5—1 g Harz in 5 ml Methanol und Titration nach Fischer. Den freien Formaldehyd d ermittelt man nach

[1] Chem. Listy **49**, 1311—1314 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. synthet. Harze, Pardubice (ČSR).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 883 (1951); vgl. diese Z. **136**, 220 (1952).

der Cyanid-Methode[1] oder dem modifizierten Verfahren mit dem NESSLER-Reagens[2]. Die Reproduzierbarkeit der neuen Methode beträgt ± 0,2%. H. FREYTAG

Die Analyse von Lacken, *die Nitrocellulose, Alkydharze und Weichmacher vom Phthalattyp enthalten,* wird von M. H. SWANN, M. L. ADAMS und G. G. ESPOSITO[3] beschrieben. — *Bestimmung von Nitrocellulose.* Man löst eine gewogene Menge Lack, die 0,6 g nichtflüchtiger Substanz entspricht, in 2 ml Aceton und gießt die Lösung sehr langsam in einen Erlenmeyer-Weithalskolben, der 200 ml kochendes Wasser enthält. Man kocht 5 min, filtriert durch Filterpapier Whatman Nr. 54, drückt die Probe möglichst in einen Klumpen zusammen und preßt sie zwischen Blättern von trocknem gehärteten Filterpapier, bis dieses nicht mehr feucht erscheint. Man bringt die Probe sofort in einen 250 ml-Kolben, fügt 83 ml trockenes Benzol hinzu und kocht 30 min unter Rückfluß. Der durch Wasser gefällte Niederschlag soll weich und formbar sein, falls eine harte Masse entstand, beginnt man die Analyse von neuem und fügt 2 Tr. Trikresylphosphat vor der Zugabe von Aceton hinzu. Nach Verlauf der 30 min fügt man 17 ml absoluten Äthylalkohol langsam tropfenweise durch den Rückflußkühler hinzu und kocht weitere 3 Std. Während dieser Zeit lösen sich das Harz und der Weichmacher. Nach dem Abkühlen filtriert man die Nitrocellulose durch einen Glasfiltertiegel, der mit einer dicken Schicht von Asbest belegt ist, wäscht mit Benzol und trocknet bei 105° C. Das Filtrat dient zur Analyse des Alkydharzes. — Zur *gravimetrischen Bestimmung des Gesamtgehaltes an Phthalsäureanhydrid* wird das Filtrat nochmal filtriert und das Papier mit Benzol gewaschen. Man fügt 60 ml 1,0 n alkoholische Kalilauge hinzu, kocht 1,5 Std unter Rückfluß und wägt das gebildete Dikaliumphthalat. Wenn Weichmacher vom Phthalattyp vorhanden sind, korrigiert man das Ergebnis, nachdem man eine gesonderte Probe in folgender Weise analysiert hat: *Abtrennung des Lackweichmachers und Bestimmung des Phthalsäureanhydridgehaltes* (adsorptive Filtration). Eine Adsorptionssäule von 20 mm Durchmesser und 400 mm Länge, die unten etwas Glaswolle und darüber eine 2,5 cm hohe Schicht von Filterasbest enthält, wird mit einer Mischung von 20 g kurzfaserigem Filterasbest und 20 g gepulverter Knochenkohle in 10 g-Portionen beschickt. Jede Portion wird mit Alkohol gesättigt und leicht mit einem Glasstab angedrückt. Auf die Spitze schiebt man einen Baumwoll- oder Glaswollestopfen. Die Lackprobe, entsprechend 1 g nichtflüchtiger Substanz, wird eingewogen, in 5 ml Aceton gelöst und langsam mit 75 ml absolutem Alkohol versetzt. 25 ml des Lösungsmittels werden durch Destillation entfernt; man kühlt ab, gibt 0,3 g Filterschleim hinzu, setzt 20 min in ein Eisbad und filtriert die kalte Lösung durch einen Glasfiltertiegel mit grober Frittung, der eine dicke Schicht von Filterasbest enthält. Das Filtrat ist manchmal trübe, aber das schadet nichts, da der Hauptteil des Alkydharzes und der Nitrocellulose entfernt worden ist. Man gießt das Filtrat auf die Säule und regelt die Durchlaufgeschwindigkeit auf 40—60 Tr. je Minute. Wenn die Flüssigkeitsoberfläche die Spitze des Adsorbenses erreicht, fügt man 2 Portionen von je 10 ml Äthylalkohol, dann 130 ml von Äthylalkohol in passenden Portionen hinzu, so daß immer Flüssigkeit über der Spitze des Adsorbenses steht. Das Eluat wird mit 75 ml 1,0 n alkoholischer Kalilauge versetzt, 1½ Std unter Rückfluß gekocht. Dann filtriert man, berechnet die Phthalsäureanhydridmenge und zieht sie von der Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid, die vorher bestimmt wurde, ab und erhält so den Phthalsäuregehalt des Alkydharz-

[1] PFEIL, E., u. G. SCHROTH: diese Z. **134**, 333 (1951/52); DE JONG, J. I.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 356 (1953); vgl. diese Z. **142**, 309 (1954).

[2] BRING, A.: Chem. průmysl **1**, 272 (1951).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1426—1429 (1955). Paint and Chem. Lab., Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).

anteils des Lackes. Probeanalysen mit Lacken bekannter Zusammensetzung zeigten die Brauchbarkeit der Methode. Bei der *Bestimmung des Gesamtgehaltes an Phthalsäureanhydrid durch Ultraviolettspektrophotometrie* stört die Nitrocellulose, deren Verseifungsprodukt selbst eine Absorption im ultravioletten Gebiet zeigt. Durch Bestimmung der Absorption jeder Probe bei zwei verschiedenen Wellenlängen kann diese Störung ausgeschaltet werden. Zur Eichung wird eine gewogene Menge Nitrocelluloselösung (entsprechend etwa 0,3 g Nitrocellulose) in 50 ml Methylisobutylketon gelöst, mit 200 ml 0,125 n alkoholischer Kalilauge (aus absolutem Äthylalkohol hergestellt) versetzt, 3 Std unter Rückfluß gekocht und noch warm durch einen gewogenen, mit Asbest belegten Glasfiltertiegel filtriert. Man wäscht mit absolutem Äthanol, trocknet bei 105° C und wägt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. Man läßt mindestens 18 Std stehen, filtriert dann durch feinporiges Papier, wobei man die ersten 25—30 ml verwirft. Man mißt die Extinktion der filtrierten Lösung bei 270 und 276 mμ. Bei der Analyse eines unbekannten Lackes wählt man die Menge so, daß etwa 0,1 g Phthalsäure vorhanden sind. Man arbeitet genau so wie eben beschrieben. Nach Verwerfen der ersten 25 –30 ml des Filtrats, entnimmt man 50 ml des Filtrats, verdünnt mit 0,1 n Salzsäure auf 100 ml und bestimmt die Extinktion bei 270 und 276 mμ. Die Extinktion soll in den Bereich von 0,25—0,50 fallen, sonst ändert man den Verdünnungsfaktor. Aus den beiden Messungen wird in der für 2-Stoffsysteme üblichen Weise der Gehalt an Phthalsäure errechnet. Zur *Bestimmung des nichtflüchtigen Anteils* wägt man die Lackprobe, entsprechend etwa 0,5 g nichtflüchtiger Substanz, in ein kleines Aluminiumgefäß von etwa 5 cm Durchmesser. 2 ml Aceton werden zugefügt, nach 12—24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur an der Luft wird die Probe 2 Std bei 60° C getrocknet. Nach dem Abkühlen wägt man. BARBARA GRÜTTNER

Eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Äthylenoxydaddukten schlägt N. SCHÖNFELDT[1] vor. Das Verfahren beruht auf der Affinität der Addukte zu gewissen Farbstoffen. — Ein in organischen Lösungsmitteln unlöslicher Azofarbstoff wird in der wäßrigen Lösung oder Dispersion des Adduktes gelöst. Die Lösung wird mit einem organischen Lösungsmittel (z. B. Xylol), welches wasserunlöslich ist, überschichtet. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wird wie beim Titrieren aus einer Bürette Silicowolframsäure als Fällungsmittel für das Addukt zugegeben. Die entstehende Fällung steigt zur Phasengrenzfläche auf und führt den Farbstoff mit. Die Reagenszugabe setzt man bis zur Entfärbung der wäßrigen Phase fort. Der Fällungsmittelverbrauch steht zur Menge des gelösten bzw. dispergierten Adduktes in einer bestimmten Beziehung, die man durch Ausfällung bekannter Mengen des Adduktes ermittelt. R. HELMERS

UR-Analyse von technischem Äthylmalonsäurediäthylester. W. H. WASHBURN und W. B. BROWNELL[2] beschrieben ein UR-spektrometrisches Verfahren zur routinemäßigen Simultanbestimmung von Äthylmalonsäurediäthylester, Malonsäurediäthylester und Diäthylmalonsäurediäthylester an Hand ihrer Absorptionsbanden bei 11,18 μ, 11,85 μ und 13,51 μ. Die Bande 11,18 μ der Grundsubstanz, des Äthylmalonsäurediäthylesters, ist erheblich schwächer als es die Banden der beiden anderen als Verunreinigungen auftretenden Substanzen sind. Die Spektren werden in 70 Vol-%iger Lösung in Schwefelkohlenstoff gemessen und graphisch ausgewertet. Die Eichkurven für jede der drei Komponenten verlaufen linear. Die Genauigkeit der Ergebnisse genügt den Anforderungen der Betriebskontrolle. In

[1] Kolloid-Z. **142**, 164 (1955). Berol A. B., Gothenburg (Schweden).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1812—1813 (1955). Abbott Labs., North Chicago, Ill.

Gegenwart störender Verunreinigungen, z. B. Äthylierungsmittel, muß nach dem Grundlinienverfahren ausgewertet werden. Die Verff. benutzten ein Spektrometer von Perkin-Elmer, Modell 21. H. SPECKER

4. Analyse von biologischem Material

Um sehr kleine Mengen Kobalt in biologischem Material, wie Blut, Plasma und Zellen zu bestimmen, veraschen R. E. THIERS, J. F. WILLIAMS und J. H. YOE[1] die Probe trocken, entfernen Eisen und Alkalichloride, trennen das Kobalt mit einem Ionenaustauscher ab, aus dem es mit 4 n Salzsäure wieder eluiert wird und messen es anschließend spektralanalytisch. 0,001—0,5 μg Co können mit einer Genauigkeit von 10% erfaßt werden. — *Ausführung.* Die Probe dampft man mit einer Ultrarotlampe, später zusätzlich mit Heizplatte in einem Strom filtrierter Luft zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand langsam auf 450° C und verascht bei dieser Temperatur vollständig, was meist etwa 18 Std dauert. Man nimmt mit 5 ml 4 m Salzsäure auf, engt auf 1 ml ein, gibt 2 ml 9 m Salzsäure hinzu, filtriert nach dem Abkühlen von ausgeschiedenen Salzen ab und wäscht mit insgesamt 7 ml 9 m Salzsäure. Die Lösung extrahiert man 1—2 mal mit je 10 ml Isopropyläther, um Eisen zu entfernen, kocht 1—2 min, bis die Lösung klar ist, entfernt den restlichen Äther und gibt die kalte Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,75—1 ml/min durch eine Säule (11 cm hoch, 8 mm$\varnothing$) von Dowex 1—X8 (50—100 mesh), die vorher mit 30 ml 0,01 m Salzsäure gewaschen und mit 5 ml 9 m Salzsäure in die Cl-Form übergeführt worden ist. Man wäscht mit 20 ml 9 m Salzsäure nach und eluiert dann mit 30 ml 4 n Salzsäure das Kobalt. Etwa vorhandene andere Metalle (Fe, Cu, Zn) bleiben auf der Säule und werden vor Untersuchung der nächsten Probe entfernt. — Für die *spektroskopische Messung* gibt man 0,25 μg Nickel als Vergleichselement hinzu, dampft auf etwa 0,05 ml ein und bringt die Lösung auf ein Gemisch von Al_2O_3 und Graphit, welches in eine Vertiefung der Kohlekathode gefüllt ist. Dort dampft man die Lösung mit einer Heizplatte völlig ein und trocknet mindestens 1 Std bei 110° C. Die Kobaltlinie 3453,5 Å wird mit einem Lichtbogen von 14 A aufgenommen. — Die verwendeten Chemikalien müssen sehr rein sein; Wasser wird 3 mal destilliert, Salzsäure aus gereinigtem, gasförmigem Chlorwasserstoff hergestellt. Alle Gefäße sind aus Quarz oder Polyäthylen. G. DENK

Zur flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium im Harn trennt H.-J. DULCE[2] die beiden Elemente durch Fällung als Oxalat bzw. Magnesiumammoniumphosphat ab, um die bekannten Störungen durch andere Kationen oder Anionen zu umgehen. — *Arbeitsweise.* Man säuert 50 ml Harn mit Salzsäure an, filtriert, setzt 1,5 g Ammoniumoxalat zu und erhitzt auf 70° C. Mit konz. Ammoniaklösung wird auf den p_H-Wert 6,0 eingestellt, der Ca-Oxalatniederschlag 1 Std absitzen gelassen und dann zentrifugiert. Das Sediment wird in 5,0 ml 12,5%iger Salzsäure gelöst, auf 50 ml aufgefüllt und zur Calciumbestimmung noch 1:10 verdünnt. Der überstehenden Flüssigkeit werden 10 ml 10% ige Diammoniumphosphatlösung zugegeben und mit Ammoniak auf einen p_H-Wert von 6,5—7,0 eingestellt. Nachdem die Hauptmenge Magnesiumammoniumphosphat ausgefallen ist, werden noch 3 ml konz. Ammoniaklösung zugegeben. Nach 12 Std wird zentrifugiert, der Niederschlag schließlich in 5 ml 12,5%iger Salzsäure gelöst und auf 50 ml aufgefüllt. — Die flammenphotometrische Bestimmung selbst wird mit dem

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1725—1731 (1955). Univ. Charlottesville, Va. (USA).
[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **302**, 102—104 (1955). Freie Univ. Berlin.

erweiterten Spektralphotometer M 4 Q (Zeiss-Oberkochen) unter Verwendung eines Acetylen-Sauerstoffgemisches als Heizgas durchgeführt. Die Calciumintensität wird bei 628 mμ und die Magnesiumintensität bei 383 mμ gemessen. Nach einer kurzen Diskussion der Fehlerquellen wird mitgeteilt, daß der mittlere, absolute Fehler für Ca bei 0,03 mg-% und für Mg bei 0,3 mg-% liegt. F. Rosendahl

Zur Bestimmung von Quecksilber im Urin oxydieren A. Johansson und H. Uhrnell[1] die organische Substanz mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung, extrahieren das Quecksilber mit Dithizon in Chloroform bei einem p_H-Wert unter 1,0 und messen die Absorption des Extraktes bei 490 mμ. — *Ausführung.* Zu 500 ml Urin fügt man 50 ml konz. Schwefelsäure und 25 g festes Kaliumpermanganat und kocht 8 Std unter Rückfluß. Wird alles Permanganat schon vor Ablauf dieser Zeit entfärbt, so gibt man weitere 10 g hinzu. Nach Beendigung des Aufschlusses zerstört man das unverbrauchte Permanganat mit 15%igem Wasserstoffperoxyd, versetzt nochmals mit einem geringen Permanganatüberschuß, entfärbt diesen mit 0,5 m Oxalsäure und gibt 2—3 ml davon im Überschuß zu. Da nach solchem Aufschluß beim Schütteln mit Dithizonlösung diese nicht selten verblaßt, prüft man zunächst 20 ml aufgeschlossenen Harn mit 1 ml Dithizonlösung (10 mg/l). Verblaßt das Dithizon tatsächlich, so versetzt man die Hauptmenge der Analysenlösung noch einmal mit etwas Kaliumpermanganat, zerstört dieses mit 5%igem Wasserstoffperoxyd und kocht mit 2 ml Überschuß davon 1 Std unter Rückfluß; danach bleibt Dithizon beständig. Man verdünnt auf 1,6 l und schüttelt mit 25 ml Dithizonlösung das Quecksilber aus. Bei 490 mμ mißt man die Extinktion von einem Teil des Extraktes gegen den anderen, aus welchem man das Hg durch Schütteln mit einer vorher mit Chloroform gesättigten Mischung von 50 ml 0,1 n Schwefelsäure und 10 ml 1,5%iger Natriumthiosulfatlösung entfernt hat. Zur Herstellung der Eichkurve dient eine frisch bereitete Quecksilber(II)-chloridlösung mit 2 μg Hg/ml, von welcher man 0—25 ml mit 1,6 l Wasser und 50 ml konz. Schwefelsäure vermischt. Bei der Prüfung der Methode mit bekannten Hg-Zusätzen von 10—50 μg wichen die gefundenen Werte höchstens um 5 μg ab. F. Neumann

Zur Bestimmung von Ammoniak im Urin schlagen J. M. Landolfi und J. P. Marino[2] ein Differenzverfahren vor, bei dem in einer Probe die Gesamtmenge Ammonium- und Amidostickstoff, in einer zweiten Probe nach Behandeln mit Permutit, der das Ammonium-Ion bindet, der organische Amidostickstoff allein bestimmt wird. Die Differenz ergibt den Gehalt an freiem Ammoniak. Die Bestimmungen werden gasvolumetrisch mittels Hypobromit durchgeführt. — *Ausführung.* Man versetzt in einem Ureometer 2 ml frischen Urin mit 8—10 ml Hypobromitlösung (5 ml Brom + 50 ml 40%ige Natronlauge + 100 ml Wasser) und mißt in bekannter Art den entwickelten Stickstoff. Gleichzeitig säuert man 25 ml Urin mit 2 Tropfen Eisessig an. Wenn diese zur sauren Reaktion nicht hinreichen, gibt man 2 weitere Tropfen zu. Dann versetzt man mit 5 g Permutit 225 oder Q (Lockwood & Co.) in der Na- oder H-Form (mit 5%iger NaCl-Lösung oder 1%iger Schwefelsäure regeneriert), schüttelt 2—3 min, filtriert, wäscht mit schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser, füllt auf 50 ml auf und behandelt einen aliquoten Teil wie oben mit Hypobromitlösung. Aus der Differenz der Stickstoffvolumina kann der Ammoniakgehalt berechnet oder aus einer dem Original beigegebenen Tabelle abgelesen werden. Irmgard Pfitzer

---

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **9**, 583—586 (1955). Royal Inst. of Technol., Stockholm).

[2] Rev. Asoc. bioquím. argent. **20**, 207—214 (1955).

Den papierchromatographischen Nachweis von Methylglyoxal (I) im Harn thiaminfrei ernährter Ratten führt H. M. SALEM[1] nach folgender Technik durch: Je ein Tropfen der im Vakuum eingeengten Urinproben wird auf die Startlinie eines Papierstreifens gebracht, dazwischen setzt man jeweils einen Tropfen I-Lösung. Die Entwicklung mit Butanol-Äthanol-Wasser (40 : 10 : 50) führt man nach der von C. E. DENT[2] beschriebenen absteigenden Methode durch. Beim Besprühen der Chromatogramme mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erscheint I als brauner Fleck. K. SÖLLNER

Den Nachweis von Ribulose und L-Xylulose im Harn führen S. FUTTERMAN und J. H. ROE[3] auf folgende Weise durch. 880 ml frischer, normaler menschlicher Harn werden auf 2 l verdünnt, mit Amberlite IR-120 (H-Form) (48 cm, 68 cm^2) und Amberlite IR-4B (OH-Form) (38 cm, 68 cm^2) entsalzt und auf 5 ml eingeengt. Dann werden die Aldosen mit Brom und Bariumcarbonatüberschuß zu Aldonsäuren oxydiert, Bariumcarbonat wird abzentrifugiert, Brom mit Kohlendioxyd verjagt; die Lösung wird nochmals entsalzt und eingeengt. Man extrahiert mit 3 × 5 ml Äthanol, engt den Extrakt zum Sirup ein, löst diesen in 10 ml eines Gemisches von 5 Vol Butanol, 5 Vol Aceton und 2 Vol Wasser, chromatographiert mit dem Lösungsmittelgemisch auf einer Cellulosesäule (20 cm, 1,8 cm^2) und fängt das Eluat in 10 ml-Fraktionen auf. Die ketopentosehaltigen Fraktionen Nr. 10—14 (Nachweis mit Orcin) werden zusammen zum Sirup eingeengt. Zur Trennung der Ketopentosen nach J. X. KHYM und L. P. ZILL[4]) wird der Sirup in 10 ml 0,01 mol $K_2B_4O_7$-Lösung gelöst und aus einer Dowex 1-(Boratform)-Anionenaustauschersäule (9 cm, 1,57 cm^2) bis zur 25. Fraktion mit 0,015 mol $K_2B_4O_7$, dann mit 0,05 mol $K_2B_4O_7$-Lösung in 10 ml-Fraktionen eluiert. Von den orcinpositiven Fraktionen enthalten Nr. 6—16 Xylulose, Nr. 30—34 Ribulose. Papierchromatogramme und Absorptionsmessungen der Orcinreaktion bei 540 mμ und 670 mμ sind mit denen von synthetischer Ribulose bzw. Xylulose identisch. Mit Phenylhydrazin geben die Fraktionen 6—16 L-Xylosazon. — Von 16 nüchternen Ratten werden insgesamt 310 ml Harn an 4 Tagen unter Toluol gesammelt (p_H 6,8—7,4), täglich mit HCl auf p_H 6 eingestellt und eingefroren. Nach dem Auftauen wird der Harn auf 2 l verdünnt und wie der menschliche Harn fraktioniert. Die orcinpositiven Fraktionen 7—18 liefern Xylulose, die Fraktionen 30—38 Ribulose. — Ein Kontrollversuch mit einer wäßrigen Lösung von 1 g Harnstoff, 1 g NaCl, 10 mg Ribulose, 10 mg Xylulose und 10 mg Glucose bewies, daß bei der Methode keine Epimerisation von Aldosen zu Ketosen stattfand. — In normalem menschlichem Harn werden 1 mg Ribulose und 4 mg Xylulose je Liter Harn gefunden. Beide Ketopentosen wurden auch aus Harn fastender Ratten isoliert. H. CARLS

Zur Bestimmung von 5-Hydroxy-3-indolessigsäure im Urin empfehlen S. UDENFRIEND, E. TITUS und H. WEISSBACH[5], die Substanz mit Äther zu extrahieren und anschließend eine colorimetrische Messung durchzuführen. Die Identifizierung wird papierchromatographisch vorgenommen. — *Arbeitsweise.* Zum *Nachweis* werden 90 ml Urin durch tropfenweisen Zusatz von konz. Salzsäure auf p_H 3 gebracht und dann zur Entfernung von Indolessigsäure 2mal mit je 400 ml Chloroform extrahiert. Der Urinrückstand wird dann mit Kochsalz gesättigt, mit 250 ml Äther extrahiert und die Ätherschicht mit 50 ml einer 0,5 m Phosphatpufferlösung von p_H 7 aus-

[1] Arch. Biochem. Biophysics **57**, 20—22 (1955). Univ. Cairo (Ägypten).

[2] Biochemic. J. **43**, 169 (1948).

[3] J. biol. Chemistry **215**, 257—262 (1955). Washington Univ., Washington, D. C.

[4] J. Amer. chem. Soc. **74**, 2090 (1952); vgl. diese Z. **143**, 316 (1954).

[5] J. biol. Chemistry **216**, 499—505 (1955). Dptm. Health, Educat., Welfare, Bethesda, Md. (USA).

geschüttelt. Nach Abtrennen der wäßrigen Schicht und Ansäuern wird abermals mit 250 ml Äther extrahiert. Zur Identifizierung wird ein aliquoter Teil des Ätherextraktes, der 10—30 μg 5-Hydroxy-3-indolessigsäure enthalten sollte, auf 0,2 ml eingedampft. Die Lösung wird auf Whatman-Papier Nr. 1 mit einem Gemisch von n-Propanol-1 n Ammoniak (5 : 1) oder n-Propanol-Wasser (5 : 1) chromatographiert. Die R_f-Werte betragen dabei 0,27 bzw. 0,75. Zur Sichtbarmachung werden die Chromatogramme mit 1-Nitroso-2-naphthol (0,1%ige Lösung in Äthanol) und täglich frisch bereiteter Lösung von salpetriger Säure (zu 5 ml 2 n Schwefelsäure werden 0,2 ml 2,5%ige Natriumnitritlösung zugegeben) oder mit p-Dimethylaminobenzaldehyd besprüht[1]. Es entstehen im ersten Fall violette Flecke auf schwach gelbem Grund, im zweiten Fall blaue Flecke. Tryptamin und 7-Hydroxyindole stören die Bestimmung nicht. — Zur *quantitativen Bestimmung* werden zu 6 ml Urin in einem 50 ml-Schüttelzylinder 6 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinreagens (0,5%ige Lösung in 2 n Salzsäure) gegeben; nach 30 min werden noch 25 ml Chloroform hinzugefügt. Nachdem umgeschüttelt wurde, wird zentrifugiert, die Chloroformschicht entfernt und die wäßrige Phase nochmals mit 25 ml Chloroform behandelt. Nach dem Zentrifugieren werden 10 ml der wäßrigen Schicht in einem 40 ml-Zentrifugenglas zu 4 g Natriumchlorid und 25 ml Äther gegeben und 5 min geschüttelt. Anschließend wird zentrifugiert. 20 ml der Ätherschicht werden in ein weiteres Zentrifugenglas zu 1,5 ml 0,5 m Phosphatpuffer von p_H 7,0 gegeben. Nachdem abermals 5 min geschüttelt wurde, wird zentrifugiert und 1 ml der wäßrigen Schicht in ein 15 ml-Zentrifugenglas zu 0,5 ml der Nitrosonaphthollösung gegeben. Man setzt dann 0,5 ml des Salpetersäurereagenses zu, erwärmt 5 min auf 37° C, versetzt mit 5 ml Äthylacetat, schüttelt, entfernt die Äthylacetatschicht, wiederholt das Ausschütteln noch zweimal mit je 5 ml Äthylacetat und mißt die Absorption der wäßrigen Schicht bei 540 mμ im Beckman-Spektrophotometer. Zur Feststellung der Eichwerte benutzt man Lösungen, die 10—200 μg 5 Hydroxy-3-indolessigsäure in 6 ml enthalten. Diese Lösungen sowie Blindlösungen der Reagentien werden genau wie die Analysenproben behandelt. Doris Heiligmann

Eine schnelle papierchromatographische Probe auf 5-Oxyindolessigsäure (OIE) und 5-Oxytryptamin (OT) im Harn gibt G. Curzon[2] an. Die beiden Substanzen sind bei metastasierenden carcinoiden Tumoren im Harn vermehrt und leicht nach weisbar. — *Ausführung.* 50 μl Harn trägt man in 10 μl-Portionen nach jedesmaligem Trocknen im warmen Luftstrom 4 cm von der Kante entfernt auf Whatman-Papier Nr. 4 auf. (Bei hochkonzentrierten Harnen genügen 25 μl.) Zum Vergleich werden 5 μl einer alkoholischen Lösung von 1 mg OIE/ml oder einer wäßrigen Lösung von 0,2 mg OT/ml und normaler Harn aufgetragen. Das zum Zylinder geformte Blatt wird in einem Chromatographiergefäß für 45 min in $\sim$ 100 ml einer Lösung gestellt, die für OT aus 8 g Natriumchlorid in 100 ml Wasser und für OIE aus 8 g Natriumchlorid in 100 ml Wasser + 1,0 ml Eisessig besteht. Das Lösungsmittel ist dann $\sim$ 15 cm gestiegen. Das Chromatogramm wird im Warmluftofen getrocknet, mit einer Lösung von 2 g Dimethylaminobenzaldehyd in 5 ml konz. Salzsäure, die nach Lösung mit 95 ml Wasser verdünnt wird, besprüht und 10—15 min bei 55—60° C getrocknet. Normale Harne zeigen einen stark gelben Harnstofffleck und häufig schwache Flecke in Indoxylsulfat-, Tryptophan- und Indolessigsäurehöhe. Harne, die wenigstens 20 mg OIE/l enthalten, geben einen weiteren intensiven blaugrauen Fleck, der sich mit der Zeit verstärkt, und Harne mit wenigstens 2 mg OT/l zeigen einen zusätzlichen blauen Fleck, der allmählich schwindet. E. Müller

[1] Udenfriend, S., H. Weissbach and C. T. Clark: J. biol. Chemistry **215**, 337 (1955); vgl. diese Z. **151**, 455 (1956).

[2] Lancet **1955**, II, 1361—1362. Nation. Hosp. f. Nervous Diseases, London.